Preparatyka nieorganiczna

Przedmowa

Nie ma chemika, niezależnie od stopnia wykształcenia, tytułu naukowego czy zajmowanego stanowiska, który by w swej codziennej pracy laboratoryjnej nie stosował odczynników chemicznych.

Ich rodzaj, sposób przyrządzania, a zwłaszcza czystość, niejednokrotnie decydują o wyniku podjętej pracy.

Wraz z rozwojem nauk chemicznych i powstawaniem nowych metod analitycznych wzrasta nieustannie liczba stosowanych odczynników, zwiększają się również wymagania dotyczące stopnia ich czystości. Niekiedy niezbędnego w rozpoczętych badaniach preparatu nie można znaleźć nawet w najlepiej zaopatrzonych magazynach, często jego własności i stopień czystości nie odpowiada wymaganiom.

Jak sprawdzić niezbędny w doświadczalnej pracy odczynnik? Jak ustalić stopień jego czystości, zidentyfikować i oznaczyć zawarte w nim zanieczyszczenia? Jak wreszcie we własnym zakresie spreparować rzadziej w handlu spotykane lub w ogóle nie dostarczane odczynniki?

Każdy chemik, orientujący się w literaturze fachowej i umiejący z niej korzystać, prędzej czy później znajdzie odpowiedź na postawione pytania. Przestudiuje podręczniki z zakresu preparatyki, poszuka odpowiednich norm krajowych lub zagranicznych, przejrzy odpowiednie katalogi, zajrzy wreszcie, jeśli zajdzie potrzeba, do prac oryginalnych. Te wszystkie czynności wymagają jednak wiele czasu. Łatwiej sięgnąć po książkę, w której zebrano i opracowano krytycznie wszelkie dane dotyczące powszechnie stosowanych preparatów i odczynników chemicznych nieorganicznych — od różnojęzycznych nazw i odpowiadających im wzorów chemicznych, poprzez wyczerpujący opis ich własności fizycznych i chemicznych, wymagań technicznych dla produktów handlowych, metod badania czystości, aż do szczegółowego opisu metod ich otrzymywania lub oczyszczania.

Opracowania tak bardzo potrzebnego poradnika w powyższym zakresie dla licznej rzeszy polskich chemików podjął się dr Julian Gałecki, doświadczony nieorganik i fizykochemik, wieloletni wykładowca chemii ogólnej i nieorganicznej na Uniwersytecie Warszawskim.

Zebranie i odpowiednie opracowanie materiałów dotyczących ok. 580 preparatów wymagało znajomości zagadnienia, doświadczenia, a przede wszy-

stkim intensywnej, starannej i systematyczej pracy, której podołać mógłby — zdawałoby się — jedynie odpowiednio dobrany zespół autorów. Dr Gałecki sprostał tym wymaganiom samodzielnie, wykorzystując w swej pracy, poza podanymi w wykresie pozycjami literatury, skrzętnie wyszukiwane liczne normy polskie, radzieckie i in., wprowadzając w nieustannych korektach nagromadzonego materiału najnowsze dane; opracował on cenną i pożyteczną książkę, która wraz z poprzednio wydanym przez WNT „Poradnikiem fizykochemicznym" będzie stanowić prawdziwe „vademecum" każdego polskiego chemika.

prof. dr M. MICHALSKI

Wstęp

W książce opisano ok. 580 preparatów, w tym pewną liczbę soli niektórych kwasów org., jak mrówkowego, octowego, szczawiowego czy winowego. Hasła są ułożone w porządku alfabetycznym, a więc sole i zasady wg nazwy kationu, kwasy wg ich nazw (a nie pod hasłem kwas), inne związki wg nazwy pierwiastka o mniejszym powinowactwie elektronowym (np. CCl_4 należy szukać pod hasłem: węgla czterochlorek). Obok polskich nazw preparatu podano jego nazwy w języku łacińskim, rosyjskim, angielskim i niemieckim. W opisie każdego preparatu można wyróżnić 4 punkty: 1) opis własności fizycznych i chemicznych, 2) wymagania techniczne dla produktu handlowego, 3) otrzymywanie względnie oczyszczanie preparatu, 4) metody badania czystości produktu handlowego. Punkty te wymagają pewnych objaśnień.

1. Opis własności fizycznych i chemicznych. W tej części opisu, podobnie jak i w następnych, stosowano skróty, których spis podano oddzielnie. Dane fizyczne, spotykane w literaturze, są często bardzo rozbieżne. Często bowiem już nieznaczne zanieczyszczenia wpływają znacznie na własności fizyczne. Starano się więc podawać dane dla najczystszych preparatów. Ciężary (masy) atomowe [1] i cząsteczkowe podano w stosunku do izotopu węgla $^{12}C = 12{,}00000$. Dane dotyczące rozpuszczalności preparatów (przeliczane zawsze na substancję bezwodną, gdyż roztwór w różnych temperaturach może być w równowadze z różnymi wodzianami danej substancji) i gęstości roztworów zaczerpnięte są przeważnie z poradnika J. D' Ansa i E. Laxa (p. spis literatury, poz. 17) i podawane tylko wówczas, gdy danych tych nie ma w Poradniku fizykochemicznym (p. poz. 19 w spisie literatury).

2. Wymagania techniczne. Odnoszą się one do produktów handlowych, a podano je w tym celu, aby Czytelnik mógł się zorientować, jakie najważniejsze zanieczyszczenia i w jakiej ilości mogą się znajdować w hadlowych preparatach i jakie zanieczyszczenia mogą być w otrzymywanym preparacie. Podano więc przede wszystkim wymagania wg polskich norm (państwowych, resortowych, zakładowych lub tymczasowych) wg stanu w dniu 1. VIII. 1963 r. [2] Dla porównania podano także wymagania wg norm radziec-

[1] P. np. H. Remy: *Angew. Chem.* 74, 70 (1962).

[2] Dane aktualne w chwili druku. Sprawdzić aktualność przed stosowaniem normy.

kich oraz niektórych zachodnich firm chemicznych. Wymagania radzieckie, oparte na normach państwowych (GOST-ach), są podane wg stanu w dniu 1. VIII. 1963 r. (tzn. stanu w bibliotece Polskiego Komitetu Normalizacyjnego). Inne normy radzieckie są wzięte z podręcznika Kariakina i Angiełowa (p. poz. 10 spisu literatury), albo z katalogu Sojuzchimexportu [1] lub z radzieckiego „Zbioru warunków technicznych" (p. poz. 29 spisu literatury).

Z firm zachodnich podawano wymagania wg The Britisch Drug Houses (B. D. H.)[2] i E. Mercka [3]. W tych przypadkach, gdy katalog Mercka nie podawał wymagań, opierano się na katalogu Riedel de Haëna [4], którego wymagania są bardzo podobne do wymagań wg Mercka. W niektórych tylko przypadkach podano dane wg katalogu Bakera (USA) [5]. Wymagania wg Rosina (p. poz. 25 spisu literatury) przytaczano tylko wówczas, gdy na jego przepisach oparto badanie czystości preparatu. Rosin bowiem nie reprezentuje żadnej firmy chemicznej (korzystał tylko z laboratorium firmy Merck and Co, Inc.). Podane stopnie czystości preparatów zagranicznych, a więc „AnalaR", „zur Analyse", „analysed reagent", odpowiadają preparatom „czysty do analizy" (cz. d. a.).

Zawartość składnika głównego podawano w przeliczeniu na substancję o wzorze podanym pod nazwą hasła. Jeśli przeliczano inaczej, zaznaczono to w uwadze. Wyliczając dopuszczalne zanieczyszczenia, podawano w nawiasie, na jaką substancję przeliczano. Porównując więc warunki techniczne wg różnych norm czy firm, należy zwracać uwagę, czy dane zanieczyszczenie jest jednakowo podawane. Na przykład, jedne normy mogą podawać związki azotu w przeliczeniu na N, a inne na NO_3 lub NH_4, albo rozbijać je na azotany (NO_3) i sole amonowe (NH_4). To samo zanieczyszczenie może być w różnych normach różnie określane. Można np. spotkać termin „związki azotu" albo „azot całkowity lub ogólny"; „związki siarki" albo „siarka ogólna (siarczany, siarczyny, siarczki)"; „metale ciężkie" (Pb) albo „ołów (Pb)" lub „metale ciężkie grupy H_2S"; „metale alkaliczne" albo „metale niestrącalne przez H_2S"; „pozostałość po prażeniu" albo „substancje nielotne" itd. Aby więc zmniejszyć rozmiary tablic, w takich przypadkach podawano je pod jednym hasłem.

W wykazie kontrolowanych zanieczyszczeń preparatów B. D. H. można czasem spotkać takie np. wyrażenie: „wolny kwas ... 0,2 ml N/1%". Oznacza ono, że w 100 g preparatu znajduje się ilość wolnego kwasu, do którego zobojętnienia potrzeba 0,2 ml 1 n zasady.

Wyrażenie „wg przepisu" oznacza, że dla danego zanieczyszczenia z pewnych powodów norma nie podaje liczbowej wartości górnej granicy zanieczyszczenia i badanie przeprowadza się wg podanego przez normę przepisu.

Jeżeli dla danego preparatu nie podano warunków technicznych, oznacza to, że nie znaleziono (nie opracowano) norm dla tego preparatu.

---

[1] Химические реактивы. Katalog Sojuzchimexportu (Moskwa).

[2] B.D.H. laboratory chemicals catalogue 1962, Export edition.

[3] E. Merck, Darmstadt, Katalog No 9 z 1962 r. Czasem, gdy ten katalog nie podawał warunków technicznych, opierano się na katalogu z 1961 r. (zaznaczono to w tekście).

[4] Riedel de Haën, Aktiensges. Seelze-Hannover, Preisliste LD 2/1962.

[5] J. T. Baker Chemical Co. USA, Specification catalog and price list Nr 58. „Baker Analysed" reagents and other chemicals.

3. Otrzymywanie. Podane przepisy pozwalają otrzymywać preparaty o możliwie wysokim stopniu czystości, lecz stopień trudności ich otrzymywania nie jest jednakowy. Większość preparatów da się otrzymać w każdym laboratorium chemicznym, lecz niektóre będą wymagały specjalnej aparatury, np. szklanej, wyposażonej w szlify lub całkowicie spawanej, w dodatku z zastosowaniem wysokiej próżni i koniecznością odtapiania poszczególnych części aparatury.

W przepisach zwykle podawano jaka powinna być czystość stosowanych surowców i odczynników. Jeśli jednak nie zaznaczono czystości, należy stosować odczynniki o najwyższej czystości, a więc „czyste do analiz" lub przynajmniej „czyste", gdyż czystość produktu zależy od czystości surowców. Woda stosowana w praktyce powinna być destylowana, czasem nawet podwójnie destylowana lub tzw. woda „do przewodnictwa". Wodę należy zawsze zbadać czy jest rzeczywiście czysta (p. badanie wody, str. 900). Na czystość preparatu może mieć wpływ również powietrze. Do preparatu bowiem może dostać się nie tylko pył z powietrza, lecz także pary i gazy, znajdujące się przypadkowo w powietrzu w laboratorium.

Odczynniki, stosowane w przepisach, podawano za pomocą wzorów chemicznych. Na przykład wzór H_2SO_4 (1,84; cz. d. a.) oznacza kwas siarkowy o gęstości 1,84 i gatunku „czysty do analiz". Czasem można spotkać wzór kwasu bez zaznaczonej gęstości. Jeśli uprzednio nie było mowy o tym kwasie, należy pod tym wzorem rozumieć kwas stężony. Wyrażenie „alkohol" oznacza 95-proc. alkohol etylowy.

W przepisach (i w różnych pracach) można czasem spotkać termin „o czystości odczynnika". Oznacza to, że czystość preparatu jest wystarczająca do większości analiz chemicznych.

4. Badanie czystości. Liczba normalizowanych zanieczyszczeń, jako też dopuszczalna górna zawartość poszczególnych zanieczyszczeń w danym preparacie jest różna w różnych normach, nawet gdy dotyczą preparatu o podobnym stopniu czystości. Ponadto normy dotyczące danego preparatu mogą różnić się jeszcze metodami oznaczania zanieczyszczeń i stężeniem stosowanych odczynników. Zwykle obok tradycyjnych metod analizy chemicznej, a więc analizy wagowej i objętościowej, stosuje się metody kolorymetryczne i nefelometryczne. Coraz częściej jednak stosuje się i inne metody fizykochemiczne [1], jak np. elektroanalizę, analizę widmową (spektralną), spektrofotometrię, fotometrię płomieniową, analizę polarograficzną czy oscylopolarograficzną [2].

Badając czystość danego preparatu należałoby się oprzeć na odpowiednich normach lub przepisach badania. Jednak norm polskich i radzieckich (jak też przepisów Farmakopei Polskiej III) nie podano w tej pracy ze względu na ich objętość. Podano tylko ich znaki w „warunkach technicznych".

[1] P. np. Mietody opriedielenija primiesiej w czistych mietałłach. Trudy komissii po analiticzeskoj chimii, t. XII. Izd. Ak. Nauk SSSR. Moskwa 1960.

[2] Do oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń metodą oscylopolarograficzną szczególnie nadaje się tzw. metoda nieruchomej kropli rtęciowej, p. W. Kemula i Z. Kublik; *Roczniki Chem.* **30**, 1005 (1956); *Anal. Chim. Acta* **18**, 104 (1958); *Chemia Anal.* **3**, 483 (1958). Przykłady zastosowań: Oznaczanie śladowych ilości Cu, Pb i Cd w Zn i ZnS, Z. Kublik i S. Głodowski: *Chemia Anal.* **7**, 583 (1962). Oznaczanie śladowych ilości Cl^-, Br^- i J^-, W. Kemula, Z. Kublik i J. Taraszewska: *Chemia Anal.* (w druku), *Microchemical J.* (w druku).

Normy PN można kupić (w księgarni PKN), a GOST-y wypożyczyć lub przeczytać w Czytelni norm PKN (Warszawa, ul. Wiejska 20), Farmakopea Polska III zaś powinna znajdować się w każdej aptece (nie ma jej w sprzedaży). Inne polskie normy można wypożyczyć np. w POCh-u. W przypadkach, gdy nie będzie można posłużyć się tymi normami, mogą przydać się przepisy badania podane w tej książce.

Oparto się na metodach badania wg E. Mercka (4 wyd. z 1931 r.). W przypadkach, gdy nie było tam metod badania danego preparatu lub były one niewystarczające w stosunku do obecnych wymagań Mercka, opierano się na „AnalaR" standards (p. poz. 26 spisu literatury) lub na przepisach Rosina (p. poz. 25 spisu literatury). Ponieważ metody badania wg Mercka z wydania 4 są raczej natury jakościowej, zastąpiono je później metodami wg wydania 5 z 1939 r. (p. poz. 27 spisu literatury). Podane przepisy nie są wiernym tłumaczeniem, gdyż było to niemożliwe ze względu na objętość książki. Zawierają jednak wszystkie szczegóły potrzebne do badania.

Podane w książce przepisy badania wymagają pewnych dodatkowych objaśnień:

1) Odczynniki. Stosowane odczynniki, podawane za pomocą wzorów chemicznych, powinny być gatunku cz. d. a. Obok wzoru kwasów i amoniaku podawano ich stężenie lub gęstość (w nawiasach). Wzór kwasu bez podanego stężenia, jeżeli nie wspomniano o tym kwasie uprzednio, oznacza kwas stężony. Kwas rozcieńczony, to kwas ok. 5 n.

2) Roztwory. Podane stężenia roztworów są przybliżone. Jedynie roztwory stosowane do miareczkowania muszą być dokładnie przyrządzone. Roztwory x-proc. są to roztwory zawierające x g substancji w 100 g roztworu (w przyp. Mercka) lub w 100 ml roztworu (Rosin).

3) Roztwory pomocnicze, mieszaniny i papierki wskaźnikowe należy przyrządzać wg PN-/C-06501. *Roztwory wzorcowe do kolorymetrii i nefelometrii* należy przyrządzać wg PN-/C-06500.

4) Rozcieńczanie. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, rozcieńcza się wodą destylowaną.

5) Ważenie. Próbki badanej substancji odważa się z dokładnością do 0,01 g (choć czasem może się to wydawać niewystarczające). Jedynie próbki do oznaczania wilgoci i zawartości głównego składnika należy odważać z dokładnością do 0,0002 g.

6) Zobojętnianie. Jeśli nie podano inaczej, roztwory kwaśne zobojętnia się 10-proc. NH_4OH. Koniec zobojętniania najlepiej obserwować za pomocą reakcji kroplowych. Papierki wskaźnikowe mogą bowiem zabarwić roztwór i wprowadzić mechaniczne zanieczyszczenia.

7) Sączenie. Najlepiej sączyć przez szklany sączek po uprzednim przemyciu go tym samym rozpuszczalnikiem. Sączki z bibuły powinny być „bezpopiołowe". Należy je uprzednio przemyć, aż w przesączu nie wykryje się już zanieczyszczenia, które ma być oznaczane.

8) Odparowywanie. Odparowuje się do sucha lub stęża na wrzącej łaźni wodnej (jeżeli w przepisie nie podano inaczej).

9) Substancje nierozpuszczalne. Roztwór ogrzewa się w przykrytej zlewce i straty spowodowane przez parowanie wyrównuje przez dodanie wody. Jeśli jest osad, najlepiej zbierać go na sączku szklanym. Sączek należy uprzednio przemyć tym samym rozpuszczalnikiem, wysuszyć w podanej temperaturze do stałego ciężaru i zważyć. Osad po przemyciu wodą lub innym rozpuszczalnikiem albo specjalnym roztworem suszy się do stałego ciężaru i waży. Za osad „nie dający się zważyć" (w przep. Mercka) przyjmuje się osad ważący po wyprażeniu mniej niż 0,5 mg.

W przepisach „AnalaR" standards substancje nierozp. podawane są zwykle jako roztwór (solution). Stosowany tam termin „roztwór klarowny" oznacza, że obserwowany roztwór (gołym okiem, a nie za pomocą specjalnych przyrządów) jest zasadniczo klarowny i może zawierać tak drobne ilości substancji nierozp., że ich oznaczanie przez sączenie i ważenie nie jest celowe.

10) Siarczany. Przy wykonywaniu tej próby nie należy używać palnika gazowego ze względu na możliwość wprowadzenia siarki do badanej próbki. Najlepiej używać elektrycznych płytek grzejnych i elektrycznych pieców muflowych.

11) Ślepa próba. Wykonuje się ją równocześnie i tak samo jak właściwą próbę, lecz bez badanego preparatu. Stosuje się więc te same ilości tych samych odczynników i wody i wykonuje te same czynności, jak sączenie, ogrzewanie, chłodzenie itp., w tej samej kolejności. Próbę taką należy wykonywać szczególnie przy oznaczaniu zawartości arsenu lub metali alkalicznych, gdy strąca się kationy innych metali, przesącz odparowuje i praży. Lecz nie tylko stosowane odczynniki mogą zawierać zanieczyszczenia wpływające na wynik badania. W niektórych przypadkach bibuła filtracyjna zawiera duże ilości substancji rozpuszczalnych i osad stąd pochodzący może czasem przekraczać 1 mg. Dlatego w pewnych przypadkach wykonuje się ślepą próbę i wprowadza odpowiednią poprawkę do wyniku badania.

12) Próba kontrolna. Próba kontrolna służy do porównywania z próbą właściwą. Wykonuje się ją równocześnie z próbą właściwą w ten sposób (jeśli nie podano inaczej w przepisie), że odpowiednią ilość roztworu wzorcowego, zawierającego podaną w przepisie ilość gramów oznaczanego jonu, rozcieńcza się wodą do objętości zajmowanej przez roztwór badanego preparatu. Jeżeli więc do końcowego badania użyje się tylko część przygotowanego roztworu lub osad z części tego roztworu, to podana w przepisie ilość jonu branego do próby kontrolnej odnosi się do objętości tej części. Następnie dodaje się odczynniki w tej samej kolejności i postępuje dalej jak z próbą właściwą.

13) Porównanie roztworów. Porównywane roztwory powinny mieć jednakową objętość i dlatego roztwór w ślepej czy kontrolnej próbie odpowiednio rozcieńcza się wodą. Przed dodaniem odczynnika powodującego zmętnienie lub zabarwienie (odczynnik taki dodaje się równocześnie do obu roztworów) roztwory powinny mieć jednakową temperaturę. Przed dodaniem odczynnika powodującego zmętnienie roztwór musi być także zupełnie klarowny (przezroczysty). Jeśli tak nie jest, sączy się go przez sączek, który uprzednio przemywa się wodą lub wodą z HCl (oznaczanie siarczanów) albo z HNO_3 (oznaczanie chlorków). Oczywiste jest, że naczynia, w których porównuje się roztwory, powinny być z tego samego szkła i jednakowego kształtu. Zabarwienia roztworów obserwuje się na białym tle, a zmętnienia na czarnym.

14) Opalescencja. W przepisach oznaczania chlorków można spotkać wyrażenia: brak opalescencji, słaba opalescencja, i opalizujące zmętnienie. Mają one następujące znaczenia: „brak opalescencji" (w przepisach „AnalaR" standards) oznacza, że jest ona słabsza niż w 50 ml wody, zawierającej 0,1 mg Cl^-, po dodaniu 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Pozostałe określenia spotyka się w przepisach Mercka. „Słabą opalescencję" otrzymuje się wtedy, gdy 6 ml roztworu wzorcowego, zawierającego 0,0165 g NaCl w 1 wody, rozcieńczy się 14 ml wody, doda 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 kropli 5-proc. $AgNO_3$. i obserwuje zmętnienie po upływie 1 min. „Opalescencję" otrzymuje się mieszając 18 ml podanego roztworu wzorcowego z 2 ml wody, 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 kroplami 5-proc. $AgNO_3$. „Opalizujące zmętnienie" powstaje, gdy do 0,4 ml roztworu, zawierającego 1,65 g NaCl w 1 l, doda się 19,6 ml wody, 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 kropli 5-proc. $AgNO_3$.

15) Czas. Jeśli w przepisach nie podano inaczej, roztwory porównuje się po upływie 5 min („AnalaR") lub 1 min (Merck). W próbach na zawartość Cl^- (wg Mercka), jeśli tę zawartość podano w procentach, wynik sprawdza się po 10 min. Wg Rosina wynik prób na metale ciężkie sprawdza się po 5, a na żelazo po 2 min. Jedynie w próbach na azot roztwory można porównywać bezpośrednio po dodaniu odczynnika Nesslera.

16) Wynik próby. Wynik próby może być ujemny, tzn. po dodaniu odpowiedniego odczynnika nie ma ani zmętnienia, ani zabarwienia. Jeśli jednak zmętnienie lub zabarwienie pojawi się, nie powinno (lub „nie może" — oba te zwroty są traktowane jako równoważne) przekraczać dozwolonej górnej granicy.

17) Powoływanie się na inny przepis. Ze względów oszczędnościowych w niektórych przepisach po uwagach dotyczących przyrządzenia roztworu do badania podawano stronę, na której opisano podobne badanie innego preparatu. Jeśli nie podano uwag dotyczących roztworu kontrolnego, należy stosować roztwór opisany w odsyłaczu.

Książka ta nie zawiera części omawiającej różne czynności laboratoryjne. Z techniką laboratoryjną w niewielkim zakresie można się zapoznać w następujących pracach:

1. *J. Supniewski:* Preparatyka nieorganiczna, PWN Warszawa 1958.
2. *R. Klimek:* Preparatyka nieorganiczna, PZWL Warszawa 1953.

Wyczerpująco tę technikę omawiają prace:

3. *H. Lux*: Technika laboratoryjna w chemii nieorganicznej, tłum. z niemieckiego, PWN Warszawa 1960.
4. *Praca zbiorowa*: Technika laboratoryjna w chemii organicznej, tłum. z czeskiego, PWN Warszawa 1958.

Wszystkim, którzy mi w jakikolwiek sposób pomogli w przygotowaniu tej książki, serdecznie dziękuję. Dziękuję też z góry tym czytelnikom, którzy zechcą przesłać do Wydawnictwa swoje uwagi o książce lub o zauważonych błędach.

dr J. GAŁECKI

Stosowane skróty

alkohol	— 95% etanol
An. reag.	— „Baker analysed" reagent
AnalaR	— analytical reagent
bezw.	— bezwodny
b.	— bardzo
c.at.	— ciężar atomowy
c.cz.	— ciężar cząsteczkowy
ch.cz.	— chemicznie czysty
ciśn.	— ciśnienie
cz.	— czysty
1 cz.	— jedna część
cz.d.a.	— czysty do analiz
d^{15}	— gęstość (bezwzględna) w temp. 15 °C
d_{15}^{15}	— gęstość w temp. 15 °C względem wody o temp. 15 °C
I_r	— iloczyn rozpuszczalności
K	— stała dysocjacji
kw.	— kwas
LAB.	— Laboratoriumspräparat
lod.	— lodowaty
maks.	— maksymalnie
min.	— minimalnie
nieorg.	— nieorganiczny
nierozp.	— nierozpuszczalny
norm. się	— normalizuje się
obj.	— objętość
% obj.	— procent objętościowy
org.	— organiczny
PN	— polska norma (państwowa)
proc.	— procentowy
RN	— norma resortowa
rozc.	— rozcieńczony
rozp.	— rozpuszczalny
stęż.	— stężony
techn.	— techniczny
temp.	— temperatura
temp. kryt.	— temperatura krytyczna
tt.	— temperatura topnienia
tw.	— temperatura wrzenia
TY	— warunki techniczne (radzieckie)
TWT	— tymczasowe warunki techn. (polskie)
% wag.	— procent wagowy
wg przep.	— według przepisu
BTY (WTU)	— tymczasowe warunki techn. (radzieckie)
WWT	— wytyczne do opracowania warunków techn.
ZN	— norma zakładowa
zur Anal.	— zur Analyse

Amoniak

NH_3

Ammonia — Аммиак — Ammonia — Ammoniak

C. cz. 17,031

Własności

Gaz bezbarwny, o charakterystycznym zapachu, łatwo skraplający się (w temp. 25 °C pod ciśn. 9,9 Atm), o t. kryt. 133,0 °C, tt. —77,7 °C, tw. —33,35 °C. Gęstość gazowego NH_3 0,7708 g/l (w warunkach normalnych), ciekłego NH_3 0,6818 g/ml (w temp. wrzenia), stałego NH_3 0,817 g/cm^3 (w temp. —79 °C). NH_3 rozpuszcza się w wodzie bardzo łatwo [1]: w 1 obj. wody rozpuszcza się 1176 obj. gazowego NH_3 (w temp. 0 °C). Rozpuszczalność NH_3 w wodzie zależy od temperatury [2]. Gazowy NH_3 rozpuszcza się także w alkoholu etylowym i metylowym, chloroformie i eterze.

Skroplony NH_3 jest rozpuszczalnikiem wielu pierwiastków i związków. Dobrze rozpuszcza np. metale alkaliczne tworząc roztwory o barwie niebieskiej. Rozpuszcza też różne sole [3] ulegające przy tym dysocjacji elektrolitycznej. Sam również jest w minimalnym stopniu zdysocjowany na jony NH_4^+ i NH_2^-. W roztworze wodnym NH_3 ma własności słabej zasady ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Z kwasami tworzy sole amonowe. Ma też własności redukujące; redukuje np. substancje silnie utleniające (CrO_3, CuO, H_2O_2). NH_3 pali się w tlenie, a zmieszany z tlenem silnie wybucha.

Już w niezbyt dużych stężeniach NH_3 drażni oczy i błony śluzowe nosa, a w większych stężeniach *powoduje skurcz* głośni i uduszenie.

---

[1] Gęstość roztworów wodnych NH_3 p. Poradnik, str. 136.

[2] Poradnik, str. 218.

[3] P. np. Th. Moeller: Chemia teoretyczna dla zaawansowanych, tłum. z ang., str. 308. PWT. Warszawa 1959.

I. Gazowy NH_3

Wymagania techniczne dla ciekłego, syntetycznego NH_3

Gatunek	PN-59/C-84914		GOST 6221-62	
	I	II	I	II
Zawartość NH_3 min., %			99,9	99,6
Pozostałość po odparowaniu maks., %	0,2	1		
Wilgoć maks., %			0,1	0,4
Oleje maks., mg/l			10,0	35,0
Żelazo maks., mg/l			2,0	nie norm.

Otrzymywanie

1) Syntetyczny NH_3 dostarczany jest w stanie skroplonym w butlach stalowych o barwie żółtej z napisem w kolorze czarnym: *Amoniak* NH_3. Niewielką ilość zanieczyszczeń, jaką zawiera, usuwa się przepuszczając NH_3 przez rurę z wapnem sodowanym, KOH lub BaO, a następnie przez rurę z sodem metalicznym w postaci drutu. Resztki wilgoci usuwa się przepuszczając NH_3 ponad P_2O_5 (dobrze podsuszony NH_3 nie reaguje z P_2O_5).

2) W braku syntetycznego NH_3 gazowy amoniak można otrzymać:

a) Przez ogrzewanie stęż. roztworu wodnego NH_3. Wywiązujący się NH_3 suszy się za pomocą stałego KOH, CaO lub wapna sodowanego. Resztki wilgoci usuwa się jak wyżej. Nie uwalnia się jednak w ten sposób od resztek powietrza.

W celu otrzymania NH_3 wolnego od zasad pirydynowych można do ogrzewanego roztworu dodać $KMnO_4$ (ok. 1%). Można też postąpić inaczej [1]: roztwór NH_3 zobojętnia się czystym HCl. Otrzymany roztwór stęża się przez odparowywanie dopóty, dopóki nie zaczną wydzielać się kryształy NH_4Cl, po czym dodaje się stęż. HNO_3 (1 obj. na 10 obj. roztw. NH_4Cl) i gotuje do ustania wydzielania się HCl. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, ponownie rozpuszcza w wodzie i jeszcze raz gotuje z małą ilością HNO_3. Z otrzymanych kryształów wydziela się NH_3 jak podano w pkcie b).

b) Przez ogrzewanie soli amonowych z zasadami. Rozciera się np. 1 cz. NH_4Cl z 2 cz. suchego $Ca(OH)_2$ i z wodą na rzadką papkę, z której otrzymuje się NH_3 przez ogrzewanie

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Zamiast NH_4Cl można użyć NH_4NO_3 lub $(NH_4)_2SO_4$, a zamiast $Ca(OH)_2$ — KOH lub NaOH. Otrzymany NH_3 suszy się jak opisano w pkcie a).

$(NH_4)_2SO_4$ może zawierać zasady pirydynowe. Uwalnia się go od nich ogrzewając np. 100 g $(NH_4)_2SO_4$ z 75 g stęż. H_2SO_4 aż do pojawienia się białych dymów. W czasie tej czynności dodaje się małymi porcjami nieco $KMnO_4$ i ogrzewa dopóty, dopóki mieszanina nie stanie się bezbarwna. Dalej postępuje się, jak podano wyżej.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 31.

II. Roztwór wodny NH_3 *(Liquor ammonii caustici — Аммиак водный раствор — Ammoniacal water — Ammoniaklösung)*

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80271[1]) Cz. d. a.	PN-/C-80271[1]) Cz.	B. D. H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Zawartość NH_3, %	25—27	23—26	ok. 25	ok. 25
Gęstość w temp. 20 °C			ok. 0,91	0,910
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) pozostałość po prażeniu	0,003	0,003	0,002	0,0025
2) węglany (CO_3)	0,002	0,004	0,003	0,003 (CO_2)
3) chlorki (Cl)	0,0001	0,0002	0,00005	0,00005
4) siarczany (SO_4)			0,005	
5) siarczki (H_2S)			wg przep.[2])	0,00005 (S)
6) siarka całkowita (SO_4)	0,0003	0,001		0,0005
7) fosforany (PO_4)			0,0002	0,0001
8) krzemiany (SiO_2)			0,001	
9) metale ciężkie (Pb)	0,0001	0,0002	0,00004	0,0001
10) miedź (Cu)			0,00001	
11) żelazo (Fe)	0,00002	0,00004	0,00002	0,00025
12) wapń (Ca)	0,0001	0,0005		0,0002
13) magnez (Mg)	0,0001	0,0003		0,0002
14) arsen			0,000005	
15) zasady pirydynowe			wg przep.[3])	0,00005
16) substancja redukująca $KMnO_4$	wg przep.[4])		0,0008	wg przep.

Otrzymywanie

W celu otrzymania roztworu NH_3 przepuszcza się NH_3 przez wodę chłodzoną lodem. Ponieważ NH_3 bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, należy uważać, aby roztwór nie dostał się do rurki doprowadzającej NH_3.

Badanie czystości roztworu NH_3 (wg E. Mercka)

1. Zawartość NH_3. 2 g NH_4OH odważa się razem z 50 ml 1 n H_2SO_4 i nadmiar kwasu odmiareczkowuje 1 n KOH w obecności czerwieni metylowej. 1 ml 1 n H_2SO_4 = 0,017031 g NH_3.

2. Substancje nielotne. 110 ml NH_4OH odparowuje się do sucha i osad suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu może być maks. 2,5 mg.

3. Węglany. 3 ml NH_4OH (3,6 wg wymagań z 1962 r.) rozcieńcza się 15 ml wody pozbawionej powietrza i dodaje 5 ml 5-proc. $Ba(OH)_2$. Obserwowane po 30 min zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-4}$ g CO_2.

4. Chlorki. 11 ml NH_4OH odparowuje się z 0,1 g bezw. Na_2CO_3 do sucha, rozpuszcza w 18 ml wody i 2 ml 9-proc. HNO_3, zagotowuje (usuwa CO_2), chłodzi, roz-

---

[1]) Norma radziecka GOST 3760-47 przewiduje tylko gatunek cz. d. a. Wymagania są zgodne z PN.

[2]) Do 10 ml preparatu dodaje się 2 krople roztworu ołowinu potasowego (p. badanie czystości CCl_4). Roztwór nie powinien ściemnieć.

[3]) Do 5 ml preparatu dodaje się 10 ml wody i 6 g kw. cytrynowego i miesza do rozpuszczenia się. Nie powinno się wyczuć smolistego zapachu.

[4]) Do 3 ml preparatu dodaje się 5 ml wody, 40 ml H_2SO_4 (1,11) i 2 krople 0,1 n $KMnO_4$. Roztwór ogrzewa się do wrzenia i gotuje przez 5 min. Różowe zabarwienie powinno być widoczne (dla porównania barwy użyć tej samej objętości wody).

cieńcza do 20 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

5. Siarkowodór. 17,6 ml (22 ml wg nowych wymagań) NH_4OH rozcieńcza się wodą do 20 ml i dodaje 0,3 ml alkalicznego roztworu [1] $Pb(CH_3COO)_2$. Ściemnienie roztworu powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $1 \cdot 10^{-5}$ g H_2S ($7{,}05 \cdot 10^{-5}$ g $Na_2S \cdot 9H_2O$).

6. Siarka całkowita. 11 ml badanego NH_4OH i 0,1 g bezw. Na_2CO_3 stęża się na elektrycznej płytce grzejnej do 5 ml, dodaje 0,5 ml nasyconej wody bromowej, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza się w 10 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,3 ml 25-proc. HCl, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 15 ml i dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Obserwowane po 1 godz zmętnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

7. Fosforany. 44 ml (55 ml wg nowych przep.) NH_4OH odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 10 ml wody i 1 ml 9-proc. HNO_3, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ [2] i pozostawia na 3 godz w temp. 40—45 °C. Żółtego osadu powinno być mniej niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

8. Metale ciężkie. 16,5 ml badanego NH_4OH odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Powstałe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

9. Żelazo. 14 ml NH_4OH odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 2 ml 9-proc. HNO_3 i 13 ml wody i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

10. Wapń. 24,4 ml (27,5 ml wg nowych przep.) badanego NH_4OH odparowuje się do sucha, dodaje 0,5 ml 25-proc. HCl, ponownie odparowuje i osad rozpuszcza w 10 ml wody. Sączy się, dodaje 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, gotuje i szybko chłodzi do temperatury ok. 10 °C. Obserwowane po 1 godz zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

11. Magnez. 6,6 ml NH_4OH odparowuje się do sucha, suszy przez 30 min w temp. 105 °C, rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 9 ml wody, dodaje 1 ml 33-proc. NaOH i 0,2 ml 0,1-proc. żółcieni tytanowej. Różowe zabarwienie obserwowane po 10 min powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ g Mg^{2+}.

12. Pirydyna. 44 ml NH_4OH rozcieńcza się do obj. 50 ml, dodaje czerwieni metylowej i dobrze chłodząc zobojętnia H_2SO_4, rozcieńcza do obj. 100 ml, dodaje 50 ml roztworu buforowego [3] i oddestylowuje z parą wodną 100 ml cieczy. Destylat zobojętnia się 1 n H_2SO_4 w obecności czerwieni metylowej, dodaje 50 ml roztworu buforowego i rozcieńcza do obj. 200 ml. 50 ml roztworu destyluje się z parą wodną i do pierwszych 5 ml destylatu daje 1 ml roztworu BrCN [4], silnie miesza, zaraz dodaje 5 ml 0,2-proc. alkoholowego roztworu β-naftyloaminy, miesza i pozostawia na 2 godz. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w 5 ml wody zawierającej $5 \cdot 10^{-6}$ g pirydyny po dodaniu 1 ml BrCN i 5 ml β-naftyloaminy.

13. Substancje utleniane przez $KMnO_4$. 8,8 ml NH_4OH wlewa się do 50 ml 16-proc. H_2SO_4, dodaje 0,1 ml 0,1 n $KMnO_4$ i ogrzewa przez 5 min do wrzenia. Nie powinno być różnicy w zabarwieniu w porównaniu z próbą nieogrzaną.

---

[1] Do 2 ml 10-proc. $Pb(CH_3COO)_2$ dodaje się 15-proc. NaOH do rozpuszczenia się osadu.

[2] 15 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ rozpuszcza się ogrzewając z 65 ml wody. Dodaje się 40 g NH_4NO_3, poruszając roztworem rozpuszcza i zaraz wlewa do 135 ml 9-proc. HNO_3. Po 24 godz sączy się.

[3] 21,0080 g kw. cytrynowego (wg Sörensena) rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 200 ml 1 n NaOH i rozcieńcza do 1 l.

[4] Do 10 ml nasyconej wody bromowej daje się kroplami 10-proc. KCN do odbarwienia się roztworu i roztwór rozcieńcza do 1 l.

Amonowo-cerowy azotan

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$

Cerium ammonium nitricum oxydatum — Азотнокислый церий (IV)-аммоний, нитрат церия-аммония — Ceric ammonium nitrate — Ceriammoniumnitrat, Cer(IV)-ammoniumnitrat

C. cz. 548,23

Własności

Czerwone, jednoskośne kryształy, łatwo rozp. w wodzie (w 100 g wody 141 g w temp. 25 °C, 227 g w temp. 86 °C). Rozpuszczają się w alkoholu barwiąc roztwór na kolor ciemnoczerwony, w eterze (w obecności HNO_3) — na kolor czerwonożółty. Słabo rozpuszczają się w zimnym, a dość dobrze w gorącym HNO_3. Można je bez rozkładu przekrystalizować z wody.

Wymagania techniczne

	BTY[1]	B. D. H.
Gatunek	Cz. d. a.	AnalaR
Zawartość głównego składnika min., %	99,5	97,0—102,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w kwasach		nic
2) substancje nierozp. w alkoholu		nic
3) chlorki (Cl)		0,001
4) siarczany (SO_4)		0,02
5) metale ciężkie	0,002	
6) żelazo (Fe)	0,002	0,002
7) cer III (CeO_2)	0,1	
8) substancje strącalne NH_4OH	0,05	
9) metale alkaliczne i in. (siarczany)		0,05
10) metale ziem rzadkich (prócz Ce) (tlenki)	0,1	

Otrzymywanie

1) 20 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ i 20 g NH_4NO_3 rozpuszcza się [2] w stęż. HNO_3 i ogrzewa na łaźni wodnej dopóty, dopóki ciecz nie będzie mieć konsystencji syropu, dodaje nową porcję HNO_3 i ponownie odparowuje. Po ochłodzeniu wydzielają się czerwone kryształy $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

2) Inna metoda [3] wykorzystuje tlenki metali ziem rzadkich uwolnione od ThO_2. Mieszaninę tych tlenków, zawierającą 40—50% CeO_2, rozpuszcza się w gorącym, stęż. HNO_3 z dodatkiem H_2O_2. Roztwór rozcieńcza się taką samą obj. wody, klarowny roztwór zlewa znad osadu i oznacza w nim zawartość Ce^{4+} (przez miareczkowanie). Po dodaniu teoretycznej ilości NH_4NO_3 roztwór odparowuje się na łaźni wodnej do początku krystalizacji. Po ochłodzeniu wydzielone kryształy oddziela się przez wirowanie, przemywa HNO_3 i suszy w temp. 100 °C dopóty, dopóki nie ulotni się nadmiar HNO_3. Z ługu pokrystalicznego można jeszcze otrzymać pewną ilość kryształów.

[1] Wg Kariakina i Angiełowa, str. 564.
[2] G. A. Barbieri: *Chem. Zentr.* **1907, I,** 1529; Vanino T. 1, str. 754.
[3] H. Bommer, p. Brauer, tłum. ros., str. 532.

Obie frakcje kryształów łączy się i przekrystalizowuje rozpuszczając po 50—100 g preparatu we wrzącym stęż. HNO_3 (bierze się 270 ml HNO_3 na 100 g preparatu) dodając 10—30% stałego NH_4NO_3 do przekrystalizowywanej soli. Roztwór chłodzi się lodem, odwirowuje wydzielone kryształy i suszy w temp. 110 °C przez 90 min. W celu sprawdzenia czystości preparatu rozpuszcza się próbkę soli w 100 ml H_2SO_4 (1 : 10) i miareczkuje roztworem $FeSO_4$ w obecności o-fenantroliny (p. badanie czystości). Jakość preparatu można też ocenić przez prażenie próbki. Pozostałość po prażeniu powinna mieć zabarwienie słabo cytrynowożółte. Jeśli jest barwy szarej, preparat należy przekrystalizować.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$

a) Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 10 ml H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ w obecności o-fenantroliny jako wskaźnika. Powinno się otrzymać 97,0—102,0%. 1 ml 0,1 n $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 = 0{,}05482$ g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$

b) 1 g preparatu praży się w tyglu kwarcowym, najpierw łagodnie, a następnie w temp. 900 °C do stałego ciężaru. Ciężar $CeO_2 \cdot 3{,}185$ = ciężar $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

Zawartość otrzymana tą metodą nie powinna różnić się więcej niż o 2,0% od zawartości otrzymanej metodą a).

2. Rozpuszczalność w kwasie. 5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody i 25 ml 5 n H_2SO_4. Roztwór powinien być klarowny o żółtej barwie.

3. Rozpuszczalność w alkoholu. 1 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml alkoholu bezwodnego. Roztwór powinien być klarowny barwy żółtej.

4. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna się pojawić.

5. Siarczany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 g $NH_2OH \cdot HCl$ i gdy ustanie początkowa reakcja, gotuje do sklarowania się cieczy. Po ochłodzeniu rozcieńcza się wodą do 50 ml, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po godzinie nie powinno się zaobserwować ani zmętnienia, ani osadu.

6. *Żelazo.* 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody i 5 ml 5 n HCl, gotuje przez 1 min, chłodzi, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny złożonej z jednakowych objętości alkoholu amylowego i octanu amylowego, energicznie miesza i pozostawia do rozwarstwienia. Zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego (w tej samej objętości) 0,01 mg Fe^{3+} i tak samo traktowanego.

7. Metale alkaliczne i in. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 15 ml 5 n NH_4OH, gotuje, sączy i osad przemywa gorącą wodą. Przesącz odparowuje się do sucha, osad zwilża kilku kroplami H_2SO_4, praży i waży. Pozostałości po wyprażeniu nie powinno być więcej niż 2,5 mg.

Amonowo-cynkowy chlorek

$ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$

Zincum-ammonium chloratum — Хлористый цинк-аммоний — Zinc ammonium chloride — Zinkammoniumchlorid

C. cz. 296,75

Własności

Duże, rombowe kryształy, trwałe na powietrzu, sublimujące w temp. 340 °C.

Wymagania techniczne [1]

Gatunek	BTY PY-484-51 Cz. d. a.	Cz.
Zawartość NH_4Cl, %	45,5—46	
Zawartość $ZnCl_2$, %	53,5—54	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w wodzie	0,005	0,01
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,03
3) żelazo (Fe)	0,001	0,002
4) metale ciężkie (Cu)	0,001	0,002
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,05	0,2

Otrzymywanie

Stężone roztwory $ZnCl_2$ i NH_4Cl miesza się ze sobą w stosunku molowym $ZnCl_2 : NH_4Cl = 1 : 3$. Roztwór odparowuje się do początku krystalizacji, chłodzi, odsącza wydzielone kryształy i suszy na powietrzu [2].

U w a g a. *Gdy stosunek molowy $ZnCl_2 : NH_4Cl$ w roztworze wynosi 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 lub 3 : 1, wydzielają się kryształy o składzie $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$* [2].

Amonowo-cynkowy siarczan

$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Zincum-ammonium sulfuricum — Сернокислый цинк-аммоний — Zinc ammonium sulphate (sulfate) — Zinkammoniumsulfat

C. cz. 401,66

Własności

Przezroczyste, bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,93 (20 °C), wietrzejące na powietrzu, dobrze rozp. w wodzie (w 100 g wody rozpuszcza się 7,3 g soli bezwodnej w temp. 0 °C, a 46,75 g w temp. 80 °C).

Wymagania techniczne

Wg TWT/FOCH/Odcz/48/56 (unieważnionych 1. 9. 1962) największa ilość dopuszczalnych zanieczyszczeń (w %) dla gatunku cz. wynosi:

1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	5) substancje strącalne NH_4OH	0,02
2) chlorki (Cl)	0,002	6) metale alkaliczne (siarczany)	0,1
3) miedź (Cu)	0,005	7) arsen (As)	0,0003
4) żelazo (Fe)	0,002		

[1] Kariakin i Angiełow, str. 572.
[2] D. Base: *Am. Chem. J.*, **20**, 646 (1898); ref. *Chem. Zentr.* **1898 II**, 1045.

Otrzymywanie [1]

Równoważne ilości, a więc np. 45,2 g $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ i 20,8 g $(NH_4)_2SO_4$, rozpuszcza się w 75 ml wrzącej wody. Roztwór sączy się na gorąco. Wydzielone po chłodzeniu kryształy odsącza się i suszy nad bezw. siarczanem cynkowo-amonowym lub w próżni nad H_2SO_4. Wydajność 50 g (ok. 80%).

Amonowo-glinowy siarczan

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
lub $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

(Ałun glinowo-amonowy)

Alumen ammoniacale — Алюмо-аммонийные квасцы, алюминий-аммоний сульфат — Aluminium ammonium sulphate (albo *sulfate*), *Ammonium alum — Ammoniakalaun, Aluminiumammoniumsulfat*

C. cz. 453,30 lub 906,60

Własności

Bezbarwne, oktaedryczne kryształy o gęstości 1,645 (20 °C). Ogrzane topią się w temp. 93,5 °C w swojej wodzie krystalizacyjnej, w temp. 120 °C tracą 10 (względnie 20 — zależnie od wzoru) cząsteczek wody, w temp. 200 °C tworzą porowatą masę bezwodnego siarczanu, rozkładającego się > 280 °C.

W wodzie rozpuszcza się dobrze [2] [3]: w 100 g wody rozpuszcza się

w temp., °C	0	10	20	30	40	50	60	95
bezwodnej substancji, g	2,10	4,99	7,74	10,94	14,88	20,10	26,70	109,7

Ałun ten rozpuszcza się dobrze w glicerynie, nie rozpuszcza się w alkoholu. Przechowuje się w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Wymagania techniczne

	ZN-53/MPCh/BP-91[4]		B. D. H.	E. Merck	J. T. Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	An. reag.
Zawartość $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$ min., %			99,5		99,5
pH 5-proc. roztworu			⩾ 3,0		3,0—4,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,00025	0,005
2) azotany (NO_3)				wg przep.	
3) chlorki (Cl)	0,001	0,004	0,004	0,0005	0,0005
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,001	0,0002	0,0005
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001
6) arsen (As)	0,00005	0,0001		0,00005	0,00005
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2		0,1	0,10 (SO_4)
8) sód (Na)			0,01	0,005[5]	
9) potas (K)			0,1		

[1] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 495 lub t. II, str. 943.

[2] A. Seidell: Solubilities of inorganic and metal organic compounds. T. I, str. 101. New York 1940.

[3] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 146.

[4] Wymagania tej normy są zgodne z wymaganiami GOST 4238-48.

[5] Oprócz tego: wolny kwas (H_2SO_4) do 0,3%, krzemiany (SiO_2) do 0,002%, fosforany (PO_4) do 0,0025% i magnez (Mg) do 0,00025%.

Otrzymywanie [1]

500 g techn. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ rozpuszcza się w 750 ml gorącej wody (80 °C), a otrzymany roztwór sączy dla otrzymania przesączu zupełnie klarownego. Oddzielnie rozpuszcza się 100 g techn. $(NH_4)_2SO_4$ w 200 ml wody. Każdy z tych roztworów odparowuje się do początku krystalizacji, po czym wydzielone kryształy rozpuszcza się dodając nieco wody. Po zmieszaniu roztworów odparowuje się je na łaźni wodnej w temp. 80 °C do początku krystalizacji, chłodzi do temp. pokojowej energicznie przy tym mieszając. Wydzielone kryształy odsącza się i przemywa 100 ml lodowatej wody. Otrzymane kryształy (ok. 500 g) rozpuszcza się w 750 ml wody, roztwór odparowuje i chłodzi jak poprzednio, a wydzielone kryształy przemywa wodą i ponownie rozpuszcza w wodzie (650 ml). Po odparowaniu roztworu do początku krystalizacji nie miesza się go, aby otrzymać większe kryształy, które odsącza się, przemywa wodą (50 ml) i krótko suszy w temp. pokojowej (krótko, aby nie zwietrzały). Otrzymuje się 340 g preparatu cz. d. a.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 2 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 50 ml 0,1 m EDTA (sól sodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego), 10 ml roztworu buforowego (1 mol NH_4CH_3COO w 1 m CH_3COOH), 85 ml bezw. alkoholu i 3 ml świeżo przyrządzanego 0,025-proc. ditizonu (dwufenylotiokarbazonu) w bezw. alkoholu. Nadmiar EDTA odmiareczkowuje się 0,1 m $ZnCl_2$ do zmiany barwy z niebieskiej w czerwonawopurpurową. 1 ml 0,1 m EDTA = 0,04533 g $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

2. Chlorki. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w próbie kontrolnej zawierającej 0,1 mg Cl^-.

3. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i 1 ml 5 n HCl. Dodaje się 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej, jak podano na str. 8.

4. Metale ciężkie. 4 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. 30 ml tego roztworu rozcieńcza się do obj. 50 ml (A). Do pozostałych 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do obj. 50 ml (B). Do obu roztworów daje się po 2 krople 0,5 m Na_2S. Zabarwienie roztworu A nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu B.

5. Sód i potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

6. Roztwór. 50 g preparatu rozpuszcza się w H_2O uzyskując 500 ml roztworu, który powinien być klarowny i bezbarwny.

Amonowo-magnezowy chlorek

$NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Magnesium-ammonium chloratum — Магний-аммоний хлористый — Magnesium ammonium chloride — Magnesiumammoniumchlorid

C. cz. 256,80

Własności

Bezbarwne lub białe, rozpływające się kryształy rombowe, o gęstości 1,456 (20 °C), rozp. w wodzie (16,7 g w 100 ml wody w temp. 20 °C). Należy je przechowywać w naczyniach szczelnie zamkniętych.

[1] Kariakin — Angiełow, str. 228.

Amonowo-magnezowy chlorek

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-53/MPCh/BP-46 Cz. d. a.	ZN-53/MPCh/BP-46 Cz.	B. D. H. AnalaR	E. Merck[1] zur Anal.
Zawartość $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ min., %	98,5	97	96	
pH 5-proc. roztworu			6,0—7,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w wodzie	0,005	0,01		0,005
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,002
3) fosforany (PO_4)	0,001	0,002	0,0005	0,0005
4) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,001	0,0003
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,0001
6) wapń (Ca)	0,04	0,08	0,005	0,002
7) bar (Ba)	0,005	0,01	0,002	0,0005
8) arsen (As)	0,0001	0,0002	0,0004	0,00005
9) i 10) sód (Na) i potas (K)			po 0,005	

Otrzymywanie

Miesza się[2] roztwór 1 mola $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w 30 ml wody z roztworem 1 mola NH_4Cl w 70 ml wody i przez kilka minut ogrzewa do wrzenia. W temperaturze powyżej 50 °C krystalizuje sól podwójna. Oczyszcza się ją przez przekrystalizowanie z wody.

U w a g a. *NH_4Cl powinien być wolny od amin. W tym celu działa się na niego HNO_3, suszy, kilka razy przesublimowuje i w końcu jeszcze raz sublimuje w strumieniu czystego powietrza.*

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp., fosforany, arsen (p. badanie $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, str. 414).

2. Metale ciężkie. 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w 15 ml roztworu zawierającego $1,5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} po dodaniu CH_3COOH i H_2S.

3. Żelazo. 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie z $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+} w 18 ml wody po dodaniu HNO_3 i NH_4SCN.

4. Wapń. 2 g preparatu i 1 g NH_4Cl rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 10 ml, dodaje 3 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temperatury ok. 10 °C i pozostawia na 5 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $4 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

5. Bar. 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 2 ml 1 n H_2SO_4, rozcieńcza do 20 ml i pozostawia na 3 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2,5 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+}.

6. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, rozcieńcza do 20 ml i postępuje dalej jak na str. 414.

[1] Wg katalogu z 1960/61.

[2] P. Ehrlich, p. Brauer, tłum. ros., str. 427.

Amonowo-miedziowy chlorek

$2NH_4Cl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$

Cuprum-ammonium chloratum — Медно-аммониевый хлорид — Cupric ammonium chloride — Cupriammoniumchlorid, Kupfer (II)-ammoniumchlorid, Ammoniumchlorocuprat (II)

C. cz. 277,46

Własności

Niebieskozielone kryształy, tetragonalne, o gęstości 1,98 (20 °C), rozp. w wodzie (w 100 g wody rozpuszcza się 28,2 g w temp. 0 °C, a 56,5 g w temp. 60 °C) i w alkoholu. Roztwory wodne mają odczyn kwaśny (wobec papierka lakmusowego).

Wymagania techniczne

	ZN-58/MPCh/01-822		GOST 4422-48		B. D. H.	E. Merck[1]
Gatunek	Cz. d. a	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	97,0			99	
pH 5-proc. roztworu					⩾3,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,05	0,01		0,005
2) wolny kwas (HCl)	0,02	0,05	0,05	0,05		0,02
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005
4) azotany (NO_3)	0,003	0,01				0,003
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,25	0,1	0,25	0,1	0,1
6) żelazo (Fe)	0,001	0,01	0,005	0,01	0,01	0,001
7) bar (Ba)					0,01	
8) arsen (As)					0,0002	

Otrzymywanie [2]

1) W celu otrzymania preparatu cz. d. a. miesza się w porcelanowej parownicy 200 ml H_2O, 165 ml HCl (1,19) [3] oraz 50 ml HNO_3 (1,4) i w otrzymanej mieszaninie rozpuszcza 60 g elektrolitycznej miedzi w postaci drucików. Rozpuszczanie się Cu można przyspieszyć przez lekkie podgrzewanie parownicy. Po rozpuszczeniu się Cu ogrzewa się ciecz w celu usunięcia tlenków azotu, a następnie wlewa do niej roztwór 85 g NH_4Cl w 275 ml wody. Gorącą ciecz sączy się, do przesączu dodaje kilka ml HCl (1,19) i odparowuje na łaźni wodnej. Co pewien czas strąca się bagietką warstewkę kryształów, tworzącą się na powierzchni cieczy. Odparowany roztwór chłodzi się do temp. 20 °C. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa 30—40 ml wody,

[1] Katalog z 1960/61.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 343.
[3] HCl i HNO_3 mogą być „czyste" (a nie cz. d. a.).

suszy na papierze pergaminowym i zsypuje do słoja z szlifowanym korkiem. Otrzymuje się ok. 150 g. Z ługu pokrystalicznego przez dalsze odparowywanie można jeszcze otrzymać ok. 50 g preparatu cz. d. a. lub cz.

2) Na łaźni wodnej rozpuszcza się 100 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz.) w możliwie małej ilości wody, sączy, a do przesączu — mieszając — dodaje się nasycony i przesączony roztwór 63 g NH_4Cl (cz.). Roztwór odparowuje się do początku krystalizacji i chłodzi. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy na papierze pergaminowym w temp. pokojowej.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy do stałego ciężaru. Może go być maks. 1 mg.

2. Wolny kwas. 8 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, dodaje 4 krople 0,1-proc. oranżu metylowego i dzieli na połowę. Do jednej połowy dodaje się 0,2 ml 0,1 n KOH (czerwonawe zabarwienie powinno zniknąć), druga połowa służy do porównania. 1 ml 0,1 n KOH = 0,0036 g HCl.

3. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl oraz 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

4. Azotany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody w porcelanowej parownicy, dodaje 10 ml NaOH (1,3, wolny od N), mieszając gotuje dopóty, dopóki $Cu(OH)_2$ nie wydzieli się całkowicie i nie zniknie zapach NH_3, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy. 20 ml bezbarwnego przesączu odparowuje się, pozostałość zobojętnia H_2SO_4 i rozcieńcza wodą do 10 ml, dodaje 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga (str. 33), 10 ml stęż. H_2SO_4 i wstrząsa. Po upływie 5 min niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć.

5. Substancje niestrącalne przez H_2S (p. badanie $CuCl_2 \cdot 2H_2O$).

6. Żelazo. Osad z próby 5 rozpuszcza się w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 19 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto $2 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

Amonowo-niklawy siarczan

$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

Niccolum sulfuricum ammoniatum, niccolum-ammonium sulfuricum — Сернокислый никель-аммоний — Nickel ammonium sulphate (sulfate) — Nickelammoniumsulfat

C. cz. 395,00

Własności

Niebieskawozielone, jednoskośne kryształy o gęstości 1,923 (20 °C), po ogrzaniu tracą wodę nie topiąc się. Roztwór nasycony na 100 g wody zawiera

w temp. 10 °C 3,2 g, a w temp. 85 °C — 28,6 g bezwodnej soli. Sól ta jest prawie nierozp. w nasyconym roztworze $(NH_4)_2SO_4$.

Wymagania techniczne

	ZN-58/MPCh/01-801[1])		GOST 4464-61			B. D. H.	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
Zawartość głównego składnika min., %	98,00	96,00	99,5	98,5	96,5	98,5	99,0
pH 5-proc. roztworu						⩾ 4,0	4,3—4,7
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)			0,001	0,002	0,005	0,002	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,03					
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,002	0,001	0,001
5) cynk (Zn)	0,01	0,05	0,0025	0,005	0,02	0,0025	0,01
6) kobalt (Co)	0,05	0,2	0,002[2])	0,05	0,1	0,0005	0,05
7) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,005	0,0005	0,0005	0,002	0,004	0,002
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	0,5				0,1	0,10
9) magnez (Mg)			0,005	0,005	0,01		
10) wapń (Ca)			0,002	0,004	0,01		
11) sód (Na)			0,002	0,004	0,01		
12) ołów (Pb)			0,0005	0,001	0,002		

Otrzymywanie

1) 100—125 g drobno sproszkowanego $(NH_4)_2CO_3$, 60 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ i 10 g NH_4Cl rozpuszcza się w 300 ml wody o temp. 40—50 °C. Sole rozpuszczają się prawie całkowicie, a temperatura cieczy obniża się do temp. pokojowej. Ciecz nasyca się CO_2 i wlewa do niej roztwór $Ni(NO_3)_2$, otrzymany przez rozpuszczenie 10 g niklu w HNO_3, odparowanie nadmiaru kwasu i rozpuszczenie pozostałości w wodzie.

Ciecz ogrzewa się powoli do wrzenia i gdyby przy tym osad się nie rozpuścił, dodaje się kroplami amoniaku do uzyskania cieczy prawie klarownej, po czym gotuje się ją przez 15—30 min. Strąca się $CoNH_4PO_4$. Cała trudność polega na tym, że gdy ogrzewa się za długo, strąca się i część niklu; jeżeli jednak ogrzewa się za krótko, część Co pozostaje w roztworze.

Ciecz pozostawia się na godzinę w spokoju, odsącza osad, do przesączu dodaje 100 ml H_2SO_4 (1 : 1) i odparowuje do objętości 100—150 ml. Już w czasie odparowywania wydzielają się kryształy $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, które po ochłodzeniu cieczy wydzielają się prawie całkowicie (jeśli wydzielenie Co nie było całkowite, ług pokrystaliczny ma zabarwienie różowe). Odsącza się je, kilka razy przemywa wodą, po czym wilgotne rozpuszcza się w możliwie

[1]) Preparaty „wolne od Co" nie mogą zawierać więcej niż 0,002% Co.

[2]) Gdy preparat zawiera kobaltu mniej niż 0,001%, określa się go wg GOST jako „wolny od kobaltu".

małej ilości wrzącej wody. W celu wydzielenia kryształów preparatu dodaje się 100 ml nasyc. roztworu $(NH_4)_2SO_4$, zakwaszonego kwasem H_2SO_4 (1 : 1). Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy i przemywa kilka razy wodą, a następnie alkoholem. Wydajność ok. 50 g (80%) [1].

2) Gdyby Co nie przeszkadzało, to preparat ten można otrzymać mieszając ze sobą przesączone, gorące roztwory np. 280 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ i 150 g $(NH_4)_2SO_4$, zakwaszone H_2SO_4. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy i przemywa zimną wodą z alkoholem. Wydajność prawie teoretyczna [2].

3) Preparat ten można też otrzymać [3] z $NiCO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ i H_2SO_4.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 3 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml wody, dodaje 75 ml NH_4OH (0,88), ogrzewa do temp. 70 °C i poddaje elektrolizie w ciągu 90 min stosując prąd o natężeniu 1,5—2 A i platynową katodę. Katodę zmywa się wodą, potem acetonem, suszy i waży. Powinno się otrzymać co najmniej 14,64% Ni (= 98,5% $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$).

2. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 oraz 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna się pojawić.

3. Kobalt. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody i 2 ml 5 n HCl, chłodzi, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza, dodaje 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny złożonej z jednakowych obj. alkoholu amylowego i octanu amylowego i silnie wstrząsa. Po rozwarstwieniu się cieczy, odrzuca się warstwę dolną, a górną wytrząsa z 5 ml 1 m $(NH_4)_2HPO_4$ i 5 ml 7,5 m NH_4SCN. Po rozwarstwieniu przelewa się dolną warstwę do drugiego rozdzielacza. Ciecz w pierwszym rozdzielaczu przemywa się mieszaniną złożoną z 1 ml 1 m $(NH_4)_2HPO_4$, 2 ml 7,5 m NH_4SCN oraz 1 ml H_2O i dolną warstwę zlewa do drugiego rozdzielacza. Niebieskie zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia pojawiającego się, gdy roztwór wzorcowy zawierający 0,025 mg Co^{2+} traktuje się tak samo jak roztwór preparatu.

4. Żelazo. Roztwór w drugim rozdzielaczu (tzn. po próbie na Co) rozcieńcza się wodą do 100 ml. Do 20 ml tego roztworu daje się 2 ml 5 n HCl, 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.) i energicznie wstrząsa. Po rozwarstwieniu się cieczy zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego 0,01 mg Fe^{3+}, 20 ml wody, 2 ml 5 n HCl i 5 ml 7,5 m NH_4SCN oraz ekstrahowanego 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego.

5. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 0,1 ml 5 n HCl i przepuszcza H_2S w ciągu kilku sekund. Może się pojawić najwyżej bardzo słabe ściemnienie.

6. Cynk. 1 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody i do 10 ml tego roztworu dodaje się 0,05 ml 7,5 m NH_4SCN, 0,25 ml 1 n H_2SO_4 i 0,4 ml 0,05-proc. roztworu metylojodku *p*-dwumetylo-amino-styrylo-*β*-naftiazolu ($C_{22}H_{21}N_2SJ$) w bezw. etanolu. Roztwór nie powinien być ani różowy, ani pomarańczowy w porównaniu z zabarwieniem 10 ml wody, do której dodano te same odczynniki w tej samej ilości.

7. Metale alkaliczne i in. Roztwór po elektrolizie (p. próba 1) odparowuje się do sucha i osad słabo praży. Osadu nie powinno być więcej niż 3 mg.

8. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w ciepłej H_2O i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być zielony i klarowny.

---

[1] Vanino, t. I, str. 651.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 427. Stosowane odczynniki powinny być „czyste".

[3] Supniewski, str. 611.

Amonowo-sodowy fosforan

$Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O$

(Ortofosforan sodowo-amonowy, wodorofosforan amonowo-sodowy)

Ammonium-natrium phosphoricum, natrium phosphoricum ammoniatum — Фосфорнокислый натрий-аммоний, фосфат натрия-аммония — Sodium ammonium hydrogenphosphate (ortophosphate, phosphate), microcosmic salt — Natriumammoniumphosphat, Phosphorsalz

C. cz. 209,07

Własności

Bezbarwne jednoskośne kryształy o gęstości 1,554 (20 °C). Na powietrzu wietrzeją tracąc przy tym NH_3. Szybko ogrzane topią się w temp. 79 °C i tracąc NH_3 oraz H_2O przechodzą w NaH_2PO_4, w temp. 200 °C — w $Na_2H_2P_2O_7$, a powyżej temp. 243 °C — w $NaPO_3$. W wodzie są dobrze rozp. (1 cz. w 5 cz. zimnej wody lub w 1 cz. wrzącej wody [1]), natomiast nierozp. w alkoholu i acetonie. pH 5-proc. roztworu wynosi 7,8—8,2.

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-38		RN-61/ MPCh/-1994	GOST 4170-48	B. D. H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.[2])	Ch. cz.[3])	(Cz.)	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,9	99,0	99,5			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,002		0,01
2) odczyn roztworu	wg przep.[4])		wg przep.[4])	wg przep.[5])		
3) chlorki (Cl)	0,003	0,005	0,001	0,001	0,01	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,02	0,04	0,01	0,005	0,01	0,01
5) azotany (NO_3)	0,001	0,002	0,001	0,0005		0,001
6) węglany (CO_2)						0,002
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,0005	0,001	0,0005
8) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,00025	0,0005	0,001	0,00025
9) magnez (Mg)	0,001	0,003		0,001		
10) arsen (As)	0,001	0,002	0,0001	0,0005		0,0001
11) potas (K)						0,01

Otrzymywanie [6])

1) 60 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (cz.) i 10 g NH_4Cl (cz.) rozpuszcza się w 20 ml wrzącej wody, roztwór chłodzi, wydzielone kryształy odsącza, osusza bibułą

[1]) P. też Kalendarz chemiczny, cz. I, str. 214; Poradnik, str. 194.

[2]) Wymagania dla gatunku cz. są takie same jak wg Zn-55/MPCh/05-338, z tym, że nie normuje się zawartości Mg.

[3]) Wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są identyczne z normą ZN-55/05-338.

[4]) 9 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody; dodaje 3 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Gdy roztwór jest zabarwiony na różowo miareczkuje się 1 n HCl do odbarwienia się roztworu, a gdy bezbarwny — 1 n NaOH do pojawienia się zabarwienia różowego. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,5 ml 1 n HCl lub NaOH dla preparatu cz. d. a. lub 1,0 ml dla preparatu cz.

[5]) Jak wg polskich norm dla gatunku cz. d. a.

[6]) Vanino, t. I, str. 345; Kariakin i Angiełow, str. 364.

i oczyszcza przez krystalizację .W tym celu rozpuszcza się je w możliwie małej ilości wrzącej wody, roztwór sączy i szybko chłodzi do temp. 10 °C stale przy tym mieszając. Kryształy odsącza się jak najdokładniej i suszy w temp. pokojowej na papierze pergaminowym. Wydajność ok. 25 g.

2) 50 g 50-proc. H_3PO_4 zobojętnia się amoniakiem i w otrzymanym roztworze rozpuszcza 80 g sproszkowanego $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Dodaje się jeszcze NH_4OH do odczynu zasadowego, sączy i krystalizuje. Oczyszcza się jak podano w metodzie 1.

3) Do 500 g 20-proc. H_3PO_4 (cz.) ogrzanego w parownicy (porcelanowej) wsypuje się małymi porcjami 55 g bezw. Na_2CO_3 (cz.). Po odparowaniu do połowy objętości dodaje się 180 g 10-proc. NH_4OH, gorący roztwór sączy, odparowuje do początku krystalizacji, dodaje jeszcze nieco amoniaku i pozostawia do krystalizacji. Otrzymuje się 150—170 g preparatu.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość głównego składnika. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 2—3 ml nasyconego na zimno roztworu NaCl i miareczkuje 1 n HCl w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n HCl = 0,20907 g $Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O$.

2. Substancje nierozp. Bada się jak NH_4NO_3 biorąc 10 g preparatu.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3 oraz 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ i rozcieńcza do 20 ml. Zmętnienie nie może być większe niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

4. Siarczany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, zobojętnia 24,8-proc. HCl, dodaje 0,2 ml HCl, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo, lecz z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} zamiast preparatu.

5. Azotany. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga (p. str. 33) oraz 10 ml stęż. H_2SO_4 i wstrząsa. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać przez 5 min.

6. Węglany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wygotowanej wody, dodaje 2 ml 24,8-proc. HCl i 10 ml cieczy oddestylowuje do 5 ml 1,8-proc. $Ba(OH)_2$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej w ten sam sposób, lecz z $1 \cdot 10^{-5}$ g CO_2 zamiast preparatu.

7. Metale ciężkie. Ogrzewając rozpuszcza się 3 g preparatu w 10 ml wody, zobojętnia HCl, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 15 ml i wysyca H_2S. Dla porównania odparowuje się 1 ml HCl do sucha, osad rozpuszcza w 0,5 ml 24,8-proc. HCl, dodaje $1,5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} i 5 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,3 ml CH_3COOH, rozcieńcza do 15 ml i wysyca H_2S. Roztwór powinien być ciemniejszy niż właściwa próba.

8. Żelazo. 4 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 2 ml 25-proc. amoniaku, nasyca H_2S i zaraz obserwuje. Zielonkawe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

9. Potas. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 32,5-proc. CH_3COOH, ogrzewa do wrzenia, dodaje roztwór 6 g octanu ołowiawego w 25 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. Następnie wysyca się H_2S i sączy. 50 ml przesączu odparowuje się w parownicy platynowej do sucha, prażąc usuwa sole amonowe, osad rozpuszcza w 10 ml wody, zobojętnia HCl, ponownie odparowuje, osad rozpuszcza w 5 ml wody, dodaje 1 ml 10-proc. $Na_3Co(NO_2)_6$ oraz 5 ml alkoholu i przez 10 min trzyma w temp. 5 °C. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie z 5 ml wody zawierającej $1 \cdot 10^{-4}$ g K^+ po dodaniu 1 ml $Na_3Co(NO_2)_6$, 5 ml alkoholu i trzymaniu przez 10 min w temp. 5 °C.

10. Arsen. W aparacie Marsha wywiązuje się H_2 działając 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn, po czym małymi porcjami wlewa się roztwór 2,5 g preparatu w 25 ml wody. Po 1 godz pracy aparatu nie powinno być nalotu As w rurce redukcyjnej.

Amonowo-żelazawy siarczan

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$
lub $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

(Sól Mohra)

Ferro-ammonium sulfuricum cryst. — Соль Мора, феррo-аммониевый сульфат, двойная соль сернокислого закисного железа и сернокислого аммония — Ferrous ammonium sulphate (sulfate), Mohr's salt — Ferroammoniumsulfat, Mohrsches Salz, Eisenoxydulammonium sulfat

C. cz. 392,14

Własności

Przezroczyste, niebieskawozielone, jednoskośne kryształy o gęstości 1,864 (20 °C). Przy przechowywaniu nie zmieniają się, na powietrzu jednak powoli utleniają się. Ogrzane tracą wodę nieco poniżej temp. 100 °C. W wodzie rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się w

temp., °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80
bezwodnej soli[1]), g	17,8	22,1	26,9	32,5	38,5	45,4	53,4	62,6	73,0

W alkoholu nie rozpuszczają się.

Przechowuje się w naczyniu dobrze zamkniętym i zabezpieczonym przed światłem.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-424 Cz. d. a.	ZN-55/MPCh/05-424 Cz.	GOST 4208-48 Ch. cz.[2])	E. Merck zur Anal.	B. D. H. AnalaR
Zawartość głównego składnika min., %	99,5—100,5	97—100,5	99,7	99,5	99
pH 5-proc. roztworu					⩾ 4,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,005	
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,001	0,001	
3) fosforany (PO_4)	0,003	0,006		0,003	
4) sól żelazowa (Fe)	0,01	0,02	0,005	0,005	
5) miedź (Cu)	0,005	0,01	0,003	0,002	
6) cynk (Zn)	0,01	0,02	0,005	0,006	
7) mangan (Mn)	0,015	0,03		0,05	0,05
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2	0,05	0,025	

[1]) J. D'Ans i E. Lax, str. 934.

[2]) Dla gatunków cz. d. a. i cz. wymagania są takie same jak wg ZN-55/MPCh/05-424, z tym, że zawartość czystego składnika w preparacie cz. d. a. wynosi 99,7% (dla cz. nie jest ona znormalizowana) i że nie normuje się zawartości [illegible]

Amonowo-żelazawy siarczan

Otrzymywanie [1]

W celu otrzymania preparatu cz. d. a. rozpuszcza się oddzielnie 139 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (cz.) i 66 g $(NH_4)_2SO_4$ (cz.) w możliwie małych ilościach wody. Roztwory ogrzewa się do temp. 60—70 °C, zlewa do porcelanowej parownicy, dodaje 1 ml H_2SO_4 (ch. cz.) i chłodzi stale przy tym mieszając. Na drugi dzień odsącza się wydzielone kryształy, przemywa 50-proc. alkoholem, wyciska bibułą i suszy w chłodnym miejscu, aż kryształy przestaną przylegać do bagietki. Otrzymuje się 135—140 g. Z ługu pokrystalicznego po dalszym odparowywaniu (do gęstości 1,36) i ochłodzeniu otrzymuje się jeszcze 30 g preparatu.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość głównego składnika. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wygotowanej wody i po dodaniu 10 ml stęż. H_2SO_4 miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}039214$ g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

2. Substancja nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody oraz 2 ml stęż. H_2SO_4 i sączy przez szklany sączek. Osad myje się i suszy w temp. 150 °C do stałego ciężaru. Powinno być go mniej niż 1 mg.

3. Chlorki. Roztwór 2 g preparatu w 30 ml wody ogrzewa się z 30-proc. H_2O_2 do całkowitego utlenienia Fe^{2+}, powstały osad usuwa 9-proc. HNO_3, dodaje 10 ml 10-proc. NH_4OH, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy przez sączek wolny od chlorków. Do 25 ml przesączu dodaje się 5 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Dla porównania odparowuje się do sucha 5 ml NH_4OH z 1,5 ml HNO_3 i 0,2 g bezw. Na_2CO_3. Do osadu daje się $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-, 1 ml HNO_3 i 20 ml wody, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml, dodaje 5 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być w tym roztworze większe niż w próbie.

4. Fosforany. Roztwór 2 g preparatu w 40 ml wody stęża się po dodaniu 30-proc. H_2O_2 do ok. 15 ml, osad usuwa się kilku kroplami 9-proc. HNO_3, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 1 ml HNO_3 oraz 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (p. str. 4) i ogrzewa przez 5 godz na łaźni wodnej w temp. 40—45 °C. Osad odsącza się i przemywa dobrze na sączku. Osadu powinno być mniej w porównaniu z osadem otrzymanym z roztworu zawierającego $6 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}, z którym tak samo postępowano.

5. Sól żelazowa. Do roztworu 0,5 g preparatu w 20 ml wygotowanej i ochłodzonej bez dostępu powietrza wody dodaje się 1 ml 25-proc. HCl i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

6. Cynk. Do 2 roztworów zawierających po 1 g preparatu w 20 ml wody i po 0,5 ml 30-proc. H_2O_2 wprowadza się H_2S dopóty, dopóki nie zredukuje się Fe^{3+}. Po 24 godz odsącza się osady, przemywa wodą i 25 ml 10-proc. NH_4NO_3. Sączki z osadami spopiela się, popioły odparowuje dwukrotnie z 2 ml 25-proc. HCl oraz rozpuszcza w 5 ml wody i 0,5 ml HCl. Po dodaniu 2 ml 10-proc. NH_4OH ogrzewa się do zaniku zapachu NH_3. Osady odsącza się, przemywa i przesącze z wodami z przemywania stęża do 5 ml. Jeden przesącz przeznaczony jest do wykonania próby 7, a do drugiego daje się 1 ml HCl i 0,3 ml świeżo przyrządzonego 3-proc. $K_4Fe(CN)_6$. Obserwowane po 5 min zmętnienie powinno być słabsze od pojawiającego się po dodaniu 0,3 ml 3-proc. $K_4Fe(CN)_6$ do 5 ml roztworu zawierającego $6 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+} i zakwaszonego 1 ml HCl. Jeśli badana próba zabarwi się na czerwono na skutek obecności Cu, dodaje się do próby porównawczej odpowiednią ilość wzorcowego roztworu Cu.

7. Miedź. Do jednego przesączu otrzymanego z próby 6 dodaje się 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH, 0,15 ml 40-proc. NH_4SCN oraz 0,15 ml pirydyny (cz. d. a.)

[1] Vanino, t. I, str. 639; Kariakin i Angiełow, str. 502.

i wytrząsa z 1 ml $CHCl_3$. Obserwowane po 5 min żółtozielone zabarwienie warstwy chloroformowej powinno być słabsze od pojawiającego się, gdy z 5 ml roztworu zawierającego $2 \cdot 10^{-5}$ g Cu^{2+} postąpi się tak samo jak z przesączem.

8. Mangan. 1 g preparatu (wg przep. z 1962 r. — 0,2 g) rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 0,5 ml HNO_3 (1,30) i 5 ml perhydrolu, ogrzewa do wrzenia, aby usunąć H_2O_2 i rozcieńcza do 150 ml. Dodaje się nasyconego roztworu Na_2CO_3 do pojawienia się trwałego zmętnienia, które usuwa się kilku kroplami 25-proc. HCl. Po dodaniu 5 g $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ rozcieńcza się do 180 ml, stale mieszając ogrzewa do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 200 ml i sączy. 100 ml przesączu odparowuje się do sucha, osad 3 razy odparowuje do sucha z 5 ml HNO_3, przez 10 min ogrzewa na łaźni piaskowej, rozpuszcza w 20 ml wody, dodaje 10 ml 9-proc. HNO_3 i 0,5 g $NaBiO_3$, dobrze wstrząsa i po 5 min sączy przez szklany sączek. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze od pojawiającego się, gdy do 5 ml roztworu zawierającego $5 \cdot 10^{-5}$ g Mn doda się 20 ml wody, 10 ml HNO_3 oraz 0,5 g $NaBiO_3$ i postąpi tak samo jak poprzednio.

9. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 8 g preparatu rozpuszcza się w 145 ml wody, dodaje 20 ml 9-proc. HNO_3 i ogrzewa do wrzenia do chwili zakończenia utleniania. Następnie dodaje się 30 ml 10-proc. NH_4OH, chłodzi, rozcieńcza do 200 ml i sączy. 100 ml przesączu odparowuje się do sucha, do osadu daje 0,5 ml stęż. H_2SO_4 i lekko praży w celu usunięcia soli amonowych. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody i 0,2 ml 25-proc. HCl, ogrzewa na łaźni wodnej z 2 ml 10-proc. NH_4OH do zaniku zapachu NH_3, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i sączy. 10 ml przesączu odparowuje się z 0,5 ml stęż. H_2SO_4 i praży do stałego ciężaru. Osadu powinno być mniej niż 0,5 mg.

Amonowo-żelazowy siarczan

$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
lub $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$
(Ałun żelazowo-amonowy)

Ferri-ammonium sulfuricum, ammonium ferrum sulfuricum oxydatum, ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum — Железо-аммонийные квасцы, сернокислый железо(III)-аммоний, ферри-аммониевый сульфат — Iron ammonium sulphate (sulfate), ferric (iron) alum, ferric ammonium sulphate, ferric ammonium alum — Ferriammoniumsulfat, Eisenammoniumsulfat, Eisenalaun

C. cz. 482,16 lub 964,32

Własności

Bezbarwne lub blado ametystowe, przezroczyste, oktaedryczne kryształy o gęstości 1,71 (20 °C). Przechowywane w otwartych naczyniach zabarwiają się na powierzchni na żółtobrunatno. W wodzie dobrze rozp. (w 100 g wody rozpuszcza się 124 g w temp. 25 °C, 400 g w temp. 100 °C) nie rozp. w alkoholu.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia jest następująca:

%	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	40
d_4^{15}	1,007	1,016	1,032	1,050	1,068	1,086	1,104	1,122	1,141	1,161	1,181	1,380

Amonowo-żelazowy siarczan

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80037 Cz. d. a.	PN-/C-80037 Cz.	GOST 4205-48 Ch. cz.[1]	B. D. H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Zawartość głównego składnika, %	54,6 —55,7[2]	54,0 —56,3		⩾99	
pH 5-proc. roztworu				⩾1,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,015	0,005		0,005
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,0005	0,001	0,0003
3) fosforany (PO_4)					0,003
4) miedź (Cu)	0,005	0,01	0,002		0,002
5) cynk (Zn)	0,005	0,01	0,003		0,005
6) mangan (Mn)					0,006
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,05	0,2	0,05		0,025
8) sole żelazawe (Fe)	0,002	0,005	0,001	brak reakcji[3]	0,001

Otrzymywanie [4]

200 g techn. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszcza się w 400 ml gorącej (70—80 °C) wody i przesącza. Do przesączu dodaje się 22 ml H_2SO_4 (1,84), ogrzewa do temp. 30—35 °C i powoli wlewa 25—30 ml techn. HNO_3 (1,38). Sól żelazawa utlenia się z wydzieleniem NO i dlatego roztwór początkowo jest ciemnobrunatny, a przy końcu reakcji czerwonobrązowy. O zakończeniu reakcji świadczy brak niebieskiego osadu po dodaniu $K_3Fe(CN)_6$ do próbki roztworu.

W celu usunięcia HNO_3 i tlenków azotu odparowuje się roztwór na łaźni wodnej w temp. 80 °C do konsystencji syropu, dodaje 200 ml wody i znowu odparowuje do pojawienia się skorupki kryształów. Dodaje się 150 ml wody i gorący, przesączony roztwór, zawierający 32 g techn. $(NH_4)_2SO_4$ i 0,5—1 ml H_2SO_4 (1,84) w 80 ml wody. Dokładnie miesza się, chłodzi do temp. 0 °C i odsącza wydzielone kryształy (240—250 g).

W celu oczyszczenia (uwolnienia od Cl^- i NO_3^-) rozpuszcza się sól w 200—220 ml ciepłej wody słabo zakwaszonej H_2SO_4 i chłodzi do temp. 0 °C. Po odsączeniu suszy się kryształy przez krótki czas w temp. pokojowej na papierze pergaminowym. Otrzymuje się ok. 200 g (80%).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość głównego składnika. Do roztworu 1 g preparatu w 100 ml wody dodaje się 2 g KJ i 5 ml 25-proc. HCl, ciecz trzyma się przez 1 godz w zamkniętej butelce i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,048216 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

---

[1] Wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są zgodne z PN z tym, że GOST nie podaje zawartości głównego składnika.

[2] Zawartość podano w przeliczeniu na sól bezwodną.

[3] P. badanie czystości.

[4] Kariakin i Angiełow, str. 231; p. też Supniewski, str. 596.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody i 1 ml HCl (1,19), sączy przez szklany sączek, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Powinno go być mniej niż 1 mg.

3. Chlorki. 3 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml wody i 5 ml 9-proc. HNO_3, ogrzewa do wrzenia, dodaje 12 ml 10-proc. NH_4OH, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy przez dobrze przemyty sączek. 50 ml przesączu stęża się do 25 ml, dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Dla porównania odparowuje się 6 ml NH_4OH, 2,5 ml HNO_3 i 0,2 g bezwodnego Na_2CO_3 do sucha. Do osadu dodaje się $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-, 1 ml HNO_3 i 10 ml wody, usuwa CO_2 przez gotowanie, oziębia i rozcieńcza do 20 ml. Po dodaniu 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ zmętnienie roztworu powinno być większe niż w próbie z preparatem.

4. Fosforany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml roztworu molibdenianu amonowego (p. str. 4) i przez 5 godz trzyma w temp. 40—50 °C. Osad odsącza się i dobrze przemywa. Osadu powinno być mniej niż z roztworu zawierającego $6 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-} w 20 ml wody, z którym tak samo postąpiono.

5. Sól żelazawa. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i 1 ml 16-proc. H_2SO_4 i po dodaniu 0,05 ml świeżo przyrządzonego 5-proc. $K_3Fe(CN)_6$ odstawia na 1 min. Roztwór może mieć słabo czerwone zabarwienie, lecz nie może mieć zielonego odcienia.

6. Cynk. Przez 2 roztwory zawierające po 1 g preparatu w 20 ml wody przepuszcza się H_2S dopóty, dopóki nie zredukuje się Fe^{3+}. Po 24 godz odsącza się osady i postępuje dalej, jak przy badaniu soli Mohra (str. 18) z tym, że do porównania bierze się roztwór zawierający $5 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+}.

7. Miedź. Bada się tak samo jak sól Mohra (str. 18).

8. Mangan. Do roztworu 1 g preparatu w 150 ml wody dodaje się nasyconego roztworu Na_2CO_3 do pojawienia się trwałego zmętnienia, które usuwa się kilku kroplami 25-proc. HCl, następnie dodaje 5 g octanu sodowego, rozcieńcza do 200 ml i stale mieszając ogrzewa do wrzenia. Dalej postępuje się jak przy badaniu soli Mohra (str. 19, poczynając od słowa „chłodzi"). Do roztworu porównawczego bierze się $3 \cdot 10^{-5}$ g Mn.

9. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Do roztworu 8 g preparatu w 145 ml wody dodaje się 30 ml 10-proc. NH_4OH i ogrzewa do wrzenia. Dalej postępuje się jak przy badaniu soli Mohra (str. 19; poczynając od słowa „chłodzi").

Amonowy amidosulfonian

$NH_4SO_3NH_2$

(Aminosulfonian lub sulfaminian amonowy)

Ammonium sulfamicum — Сульфаминовокислый аммоний — ammonium sulphamate (sulfamate) — Ammoniumamidosulfonat (sulfamidat)

C. cz. 114,12

Własności

Białe, bezwonne kryształy lub proszek krystaliczny, o tt. 125 °C, bardzo higroskopijny, który łatwo rozkłada się po ogrzaniu (160 °C) i dobrze rozpuszcza się w wodzie (166,6 g w 100 g wody w temp. 10 °C) dając klarowne, bezbarwne roztwory. Rozpuszcza się też w ciekłym NH_3, słabo zaś w alkoholu i eterze.

Amonowy amidosulfonian

Wymagania techniczne

Gatunek	Riedel de Haën zur Anal.	B. D. H. (Cz.)	Rosin	WWT (1961) Cz. d. a.	WWT (1961) Cz.
Zawartość $NH_4SO_3NH_2$ min, %		99		99,0	98,0
tt., °C	131—133	131—134	131—133	131—133	130—134
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01		0,010	0,005	0,01
2) pozostałość po prażeniu (siarczany)	0,01	0,2	0,010		
3) straty suszenia w temp. 105°C	1,0				
4) azotany (NO_3)	0,002		0,002	0,002	0,004
5) siarczany (SO_4)	0,1		0,10	0,025	0,05
6) chlorki (Cl)	0,002		0,002	0,001	0,005
7) metale ciężkie (Pb)	0,0005		0,0005	0,0005	0,001
8) żelazo (Fe)	0,0005		0,0005	0,0005	0,002

Otrzymywanie [1]

97 g kw. sulfaminowego rozpuszcza się w 700 ml wody i dodaje NH_4OH (0,91) do odczynu silnie zasadowego (ok. 64 ml). Po przesączeniu roztwór stęża się na łaźni wodnej do początku krystalizacji, dodaje amoniaku, aby roztwór był stale zasadowy (dla uniknięcia hydrolizy). Po oziębieniu odsącza się wydzielone kryształy, przemywa alkoholem i suszy. Z przesączu można wydzielić jeszcze pewną ilość preparatu dodając amoniaku.

Preparat ten można też otrzymać wsypując krystaliczny kw. sulfaminowy do ciekłego NH_3 do wytworzenia się gęstej papki. Po wyparowaniu nadmiaru NH_3 pozostaje czysty $NH_4SO_3NH_2$.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 1 ml NH_4OH (0,91) i przez 1 godz ogrzewa na łaźni wodnej. Jeśli jest osad, sączy się, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C przez 2 godz. Osadu wysuszonego może być najwyżej 1,0 mg.

2. Pozostałość po prażeniu. Praży się 5 g preparatu. Osadu może pozostać najwyżej 0,5 mg.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml dodaje się 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej zawierającej 0,02 mg Cl^-.

4. Azotany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml gorącej wody, chłodzi, dodaje ok. 5 mg NaCl i 0,1 ml roztworu karminu indygowego [2], a następnie 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać przez 5 min.

5. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody. Do 20 ml roztworu dodaje się 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej zawierającej 0,2 mg SO_4^{2-}.

6. Metale ciężkie. 6 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 30 ml. Do 5 ml roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 25 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów daje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

---

[1] H. H. Sisler i L. F. Audrieth, p. *Inorganic Syntheses*, tom II, str. 180; Supniewski, str. 253.

[2] Karmin indygowy w ilości 0,1 g, uprzednio wysuszony przez 2 godz, w temp. 105 °C, rozpuszcza się w mieszaninie 10 ml H_2SO_4 i 80 ml wody i rozcieńcza do 100 ml.

7. *Żelazo.* 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,01 mg Fe^{3+}.

Amonowy azotan

NH_4NO_3

Ammonium nitricum — Азотнокислый аммоний, нитрат аммония — Ammonium nitrate — Ammoniumnitrat (Salpetersaures Ammonium)

C. cz. 80,045

Własności

Bezbarwny, przezroczysty, krystaliczny proszek, występujący w kilku odmianach alotropowych, o gęstości 1,725 (15 °C, odmiana rombowa) i tt. 169 °C, higroskopijny. Ostrożnie ogrzewany zaczyna się rozkładać powyżej temp. 180 °C na H_2O i N_2O. *W wyższej temp.* (> 250 °C) *detonuje.* W wodzie dobrze rozpuszcza się [1]. Rozpuszcza się także w alkoholu metylowym (1 g w ok. 8 ml) i etylowym (1 g w ok. 20 ml), acetonie i ciekłym NH_3.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80272[2]			B. D. H.	E. Merck
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal
Zawartość NH_4NO_3, min., %	98	98	98	99	
pH 5-proc. roztworu lub odczyn	wg przep.[3]			⩾4,6	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) wolny kwas (HNO_3)					0,006
2) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,005	0,01		0,005
3) substancje nielotne	0,005	0,02	0,06	0,01	0,01
4) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,004	0,0004	0,0003
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,04	0,01	0,002
6) azotyny (NO_2)	0,0005	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
7) fosforany (PO_4)	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,0005
8) rodanki (SCN)	0,001	0,005	0,01		0,002
9) jodany (JO_3)					0,00025
10) krzemiany (SiO_2)				0,0005	
11) metale ciężkie (Pb)	0,0003	0,0005	0,001	0,0002	0,0008
12) żelazo (Fe)	0,0001	0,0002	0,001	0,0001	0,0002
13) wapń (Ca)					0,003
14) magnez (Mg)					0,001
15) arsen (As)	0,00001	0,00005	0,0001		0,00005
16) pirydyna					wg przep.
17) zasady smołowcowe	wg przep.[4]				wg przep.

[1] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 198. Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 145.

[2] Norma ta jest zgodna z GOST 3761-47.

[3] 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml świeżo przegotowanej i oziębionej wody, dodaje 1 kroplę 2-proc. alkoholowego roztworu czerwieni metylowej. Czerwone zabarwienie powinno przechodzić w żółte po dodaniu najwyżej 2 ml 0,01 n NaOH (dla gatunku ch. cz. i cz. d. a.) lub 4 ml 0,01 n NaOH (dla gatunku cz.).

[4] P. badanie czystości.

Amonowy azotan

Otrzymywanie [1]

1) Przez zobojętnianie HNO_3 amoniakiem. Do 45 ml HNO_3 (1,3; ch. cz. lub cz. d.a.) wlewa się 60 ml wody, a następnie małymi porcjami NH_4OH (0,91, cz. d. a.) do wyraźnie wyczuwalnego zapachu NH_3. Otrzymany roztwór w razie potrzeby sączy się, a następnie odparowuje do wytworzenia się cienkiej błonki kryształów. Roztwór chłodzi się lodem. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy w temp. 40—50 °C. Z ługu pokrystalicznego można jeszcze otrzymać pewną porcję kryształów przez dalsze odparowywanie.

2) Z technicznego NH_4NO_3. Ponieważ sól ta zwykle zawiera siarczany, dodaje się do niej najpierw $BaCO_3$ w ilości 10 g na 200 g soli rozpuszczonej w 100 ml gorącej (80 °C) wody. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez 2 godz, sączy na gorąco i odparowuje postępując dalej, jak podano w metodzie 1.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Wolny kwas. Roztwór 5 g preparatu w 50 ml wygotowanej wody miareczkuje się 0,1 n KOH w obecności oranżu metylowego. Do zaniku czerwonego zabarwienia powinno się zużyć mniej niż 0,05 ml KOH. 1 ml 0,1 n KOH = 0,0063 g HNO_3.

2. Substancje nierozp. Roztwór 20 g preparatu w 100 ml wody sączy się, osad przemywa i suszy do stałego ciężaru w temp. 105 °C. Powinno go być mniej niż 1 mg.

3. Substancje nielotne. 1 ml stęż. H_2SO_4 odparowuje się z 10 g preparatu na łaźni piaskowej. Osadu po wyprażeniu do stałego ciężaru powinno być mniej niż 1 mg. Służy do prób na Ca^{2+} i Mg^{2+}.

4. Chlorki. Do roztworu 2 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie zawierającej $6 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

5. Siarczany. Roztwór 2,5 g preparatu i 0,3 g bezw. Na_2CO_3 w 5 ml wody odparowuje się do sucha na elektrycznej łaźni wodnej. Pozostałość ogrzewa się najpierw na elektrycznej płytce grzejnej, w celu usunięcia soli amonowej, a następnie w elektrycznym piecu muflowym do początku topnienia. Stop po oziębieniu rozpuszcza się w 5 ml wody, roztwór sączy i sączek przemywa 10 ml wody. Do zobojętnionego roztworu dodaje się 0,3 ml 25-proc. HCl, ogrzewa do wrzenia w celu usunięcia CO_2, chłodzi, dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$, rozcieńcza do 20 ml i pozostawia na 3 godz. Zmętnienie nie powinno być większe od pojawiającego się, gdy do 15 ml roztworu zawierającego 0,3 g bezw. Na_2CO_3 i $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} doda się 0,3 ml HCl i postąpi dalej jak z próbą.

6. Azotyny. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody daje się 1 ml 16-proc. H_2SO_4 i 1 ml świeżo przyrządzonego 0,5-proc. roztworu chlorowodorku *m*-fenylenodwuaminy. Obserwowane po 10 min żółte zabarwienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie zawierającej $5 \cdot 10^{-6}$ g NO_2^-.

7. Fosforany. Roztwór 5 g preparatu w 20 ml wody po dodaniu 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml molibdenianu amonowego (p. str. 4) ogrzewa się przez 4 godz na łaźni wodnej. Osadu powinno być mniej niż w ślepej próbie, do której jednak dodano $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

8. Rodanki. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, po czym dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,05 ml 5-proc. $FeCl_3$. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $5 \cdot 10^{-5}$ g SCN^-.

9. Jodany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,3 ml 16-proc. H_2SO_4, 2 ml roztworu ZnJ_2 i skrobi [2] i po 5 min porównuje zabarwienie z próbą

[1] Kariakin i Angiełow, str. 34.

[2] 2 g rozpuszczalnej skrobi i 10 g $ZnCl_2$ rozpuszcza się w 50 ml wrzącej wody, chłodzi i dodaje bezbarwny roztwór 0,5 g opiłków Zn i 1 g J_2 w 5 ml wody, rozcieńcza do 500 ml i sączy.

kontrolną, która zawiera $5 \cdot 10^{-6}$ g JO_3^- i powinna mieć ciemniejsze zabarwienie niebieskie.

10. Metale ciężkie. Roztwór 2 g preparatu w 15 ml wody po dodaniu 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH nasyca się H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie, do której dano $1,6 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

11. Żelazo. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody i dodaje 1 ml 9,0-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Ewentualne czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie, do której dano $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

12. Wapń. Pozostałość z próby 3 odparowuje się do sucha z 2 ml 24,8-proc. HCl, po czym rozpuszcza w 1 ml HCl i 9 ml wody. Roztwór służy także do próby 13.

2 ml tego roztworu zobojętnia się 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza wodą do 10 ml, dodaje 2,5 ml NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, ogrzewa do wrzenia, szybko chłodzi do temperatury ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto $6 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

13. Magnez. 1 ml roztworu z próby 12 rozcieńcza się 5 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza wodą do 10 ml, dodaje 1 ml 33-proc. NaOH oraz 0,2 ml 0,1-proc. żółcieni tytanowej i pozostawia na 10 min. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w 10 ml wody zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Mg^{2+}, do której dano 1 ml NaOH i 0,2 ml żółcieni tytanowej.

14. Arsen. 10 ml wody i 10 g preparatu odparowuje się z 4 ml stęż. H_2SO_4 na łaźni wodnej, pozostałość ogrzewa na łaźni piaskowej dopóty, dopóki nie znikną dymy H_2SO_4, chłodzi i rozpuszcza w 50 ml wody. W aparacie Marsha wywiązuje się H_2 działając 20-proc. H_2SO_4 wolnym od As na 20 g granulek Zn (bez As) i dodaje małymi porcjami otrzymany roztwór. Po 1 godz pracy aparatu nie powinno się zauważyć żadnego nalotu w rurce redukcyjnej.

15. Pirydyna. 1 g preparatu miesza się z 2 g sproszkowanego boraksu. Powinno się przy tym wyczuć najwyżej słaby zapach pirydyny.

16. Zasady smołowcowe (anilina itd.). 5 ml 9,0-proc. HNO_3 odparowuje się z 1 g preparatu na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość powinna mieć barwę czysto białą.

Amonowy azotyn

NH_4NO_2

Ammonium nitrosum — Азотистокислый аммоний, нитрит аммония — Ammonium nitrite — Ammoniumnitrit, Salpetrigsaures Ammonium

C. cz. 64,045

Własności

Drobne, pryzmatyczne, bladożółte kryształy o gęstości 1,69 (20 °C), rozkładające się na N_2 i H_2O. W niskiej temperaturze rozkład jest bardzo powolny, w wyższej — szybszy. Substancja ta ogrzana powyżej 60 °C gwałtownie eksploduje. Eksploduje również wskutek uderzenia. Roztwory tej soli łatwiej się rozkładają, zwłaszcza stężone. Rozpuszcza się dobrze w wodzie, alkoholu metylowym i etylowym, słabo zaś w eterze. W 100 g wody rozpuszcza się 127 g NH_4NO_2 w temp. 1,4 °C, a 300 g w temp. 33,45 °C.

Amonowy azotyn

Otrzymywanie

1) W celu otrzymania małych ilości stałego NH_4NO_2 stosuje się metodę Neumanna-Kühlinga [1]. Dużą, kilkulitrową kolbę, umieszczoną w lejku, aby można ją było chłodzić wodą wodociągową, zamyka się korkiem z 4 rurkami. Jedną rurkę łączy się z gazometrem zawierającym O_2, drugą — z kolbą, w której wywiązuje się gazowy NH_3 ze stęż. roztworu NH_3, trzecią zaś z kolbą, w której otrzymuje się NO działaniem rozcieńczonego HNO_3 na wióry miedzi (można też użyć butli stalowych z tymi trzema gazami). Rurki te sięgają do dna kolby. Czwarta rurka kończy się tuż pod korkiem i służy do odprowadzania nadmiaru gazów (do wyciągu). Gazy wprowadza się nie za szybko. Początkowo powstają czerwonożółte, potem gęste, białe dymy, osiadające na zimnych ścianach kolby. Są to kryształki NH_4NO_2.

2) W celu przyrządzenia wodnego roztworu [2] NH_4NO_2 działa się NH_4ClO_4 na roztwór KNO_2 mieszając np. ze sobą ciepłe (40—45 °C) roztwory 70,5 g NH_4ClO_4 w 200 ml wody i 57 g KNO_2 w 100 ml wody. Zachodzi reakcja

$$NH_4ClO_4 + KNO_2 = KClO_4 + NH_4NO_2$$

Mieszaninę szybko chłodzi się zimną wodą. Na drugi dzień zlewa się roztwór znad osadu trudno rozpuszczalnej soli $KClO_4$ i przechowuje w ciemnym i zimnym miejscu. Roztwór jest ok. 2 normalny.

3) Mniej czysty preparat można otrzymać [3] z $(NH_4)_2SO_4$ i $NaNO_2$. Do mieszaniny zawierającej 4 mole drobno sproszkowanego $NaNO_2$, ziarenko $(NH_4)_2CO_3$ i 400 ml ok. 90-proc. alkoholu dodaje się 2 mole drobno sproszkowanego $(NH_4)_2SO_4$, miesza przez kilka godzin, po czym zwiększa zawartość etanolu do 95% i dalej miesza w ciągu 1/2 godz. Po przesączeniu strąca się NH_4NO_2 w przesączu za pomocą 1—2 l eteru, oczyszcza przez dekantowanie eterem zawierającym alkohol, potem samym eterem, w końcu suszy w próżni i przechowuje nad KOH. Z tego produktu, zawierającego 80—85% NH_4NO_2, otrzymuje się preparat o czystości 95—99% przez rozpuszczenie w bezw. etanolu, sączenie i frakcyjne strącanie eterem. Wg J. Meyera i E. Trutzera [4] preparat ten można dalej oczyścić przez ponowne rozpuszczenie w etanolu i frakcyjne strącanie eterem. Zawiera wtedy tylko 0,42% $NaNO_2$.

Badanie czystości (wg Kariakina i Angiełowa)

1. Zawartość NH_4NO_2. 25 ml roztworu, otrzymanego wg metody 2, rozcieńcza się do 200 ml i tym roztworem miareczkuje roztwór składający się z 50 ml 0,1 n $KMnO_4$, 25 ml wody i 10 ml H_2SO_4 (1,84). 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,0032023 g NH_4NO_2.

2. Odczyn. Odczyn próbki roztworu powinien być obojętny lub bardzo słabo zasadowy (wobec lakmusu).

3. Substancje nielotne. 20 ml roztworu odparowuje się do sucha, pozostałość praży i waży. Pozostałości nie powinno być więcej niż 0,015%.

4. Chlorki, siarczany, bar. Oddzielne próbki (po 5 ml) roztworu bada się za pomocą roztworów $AgNO_3$, $BaCl_2$ i H_2SO_4. Nie powinno się zaobserwować zmętnienia próbek roztworu.

---

[1] Vanino, t. I, str. 411.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 33.
[3] W. Biltz, W. Gahl: *Z. Elektrochem.* **11**, 411 (1905); Gmelin, 8 wyd., Nr systematyczny **23**, str. 87.
[4] *Z. Elektrochem.*, 14, 70 (1908).

Amonowy azydek

NH_4N_3

Ammonium azoicum — Азид аммония — Ammonium azide — Ammoniumazid

C. cz. 60,06

Własności

Jest to substancja biała, krystaliczna, o gęstości 1,346 (20 °C). Odznacza się dużą prężnością pary i w temp. 133 °C sublimuje bez topnienia. Należy do trwałych azydków, lecz po odpowiednim zainicjowaniu silnie detonuje. W 100 ml wody rozpuszcza się 13,8 g NH_4N_3 w temp. 0 °C, a 27,07 g w temp. 40 °C. W 100 ml innych rozpuszczalników w temp. 20 °C rozpuszcza się: 3,27 g w metanolu, 1,06 g w etanolu, 0,006 g w eterze i 0,003 g w benzenie (wg Gmelina).

Otrzymywanie [1]

Z amoniaku i kwasu azotowodorowego. Potrzebny do tej reakcji HN_3 otrzymuje się np. wg metody W. S. Frosta, J. C. Cothrana i A. W. Browna [2]: roztwór 30 g NaN_3 w 100 ml wody oraz 150 ml eteru wlewa się do kolby kulistej o poj. 500 ml. Kolba połączona jest z chłodnicą i odbieralnikiem zawierającym 100 ml eteru i chłodzonym za pomocą lodu. Do kolby przez rozdzielacz, którego rurka sięga pod powierzchnię cieczy w kolbie, wprowadza się bardzo powoli 30 ml stęż. H_2SO_4 (*niebezpieczeństwo wybuchu* [3] !). W czasie dodawania H_2SO_4 większość tworzącego się kw. azotowodorowego HN_3 oraz eter destylują do odbieralnika. Resztę oddestylowuje się ogrzewając kolbę na łaźni wodnej. Po osuszeniu destylatu chlorkiem wapniowym destyluje się go ponownie.

5 ml otrzymanego destylatu rozcieńcza się 500 ml bezw. eteru i chłodzi mieszaniną lodu i soli. Suchy, gazowy NH_3 wprowadza się powoli do roztworu dopóty, dopóki nie przestanie wydzielać się osad NH_4N_3. Osad odsącza się i trzyma w eksykatorze próżniowym, w którym co pewien czas wytwarza się próżnię, a następnie napełnia suchym powietrzem, postępując w ten sposób dopóty, dopóki wszystek eter nie wyparuje. Otrzymuje się produkt bardzo czysty z wydajnością ok. 74%.

Amonowy bromek

NH_4Br

Ammonium bromatum — Бромистый аммоний, бромид аммония — Ammonium bromide — Ammoniumbromid, Bromammonium

C. cz. 97,95

Własności

Bezbarwne lub białe, nieco higroskopijne kryształy o gęstości 2,429 (25 °C), na powietrzu lekko żółkną. W stanie czystym NH_4Br jest jednak

[1] A. W. Browne i A. E. Houlenan: *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1743 (1911); p. też *Inorganic Syntheses*, t. II, str. 136, gdzie podano i inne metody oraz literaturę.
[2] L. F. Audrieth i C. F. Gibbs p. *Inorganic Syntheses*, t. I, str. 77.
[3] HN_3 w postaci ciekłej lub stęż. roztworu wodnego łatwo eksploduje.

trwały na świetle i powietrzu. Ogrzany do wyższych temperatur sublimuje bez topienia się. W 100 g wody rozpuszcza się 60,6 g NH_4Br w temp. 0 °C, a 145,6 g w temp. 100 °C [1]. Gorzej rozpuszcza się w alkoholu (1 g w 12 ml alkoholu zimnego i w 1,3 ml wrzącego, w ok. zaś 30 ml bezwodnego) i słabo w eterze.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-53/MPCh/BP-11 Cz. d. a.	ZN-53/MPCh/BP-11 Cz.	GOST 4454-48 [2] Ch. cz.	B. D. H. AnalaR
Zawartość NH_4Br min, %	96,5	96,5	96,5	99,5
pH 5-proc. roztworu				⩾4,8
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	
2) substancje nielotne	0,05	0,2	0,01	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005	0,01
4) chlorki (Cl)	0,2	0,8	0,05	0,2
5) jodki (J)	0,05	0,1	0,02	0,05
6) bromiany (BrO_3)				0,001
7) kwasowość (HBr)	0,03	0,05	0,01	
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,00025
10) wilgoć				0,5

Otrzymywanie

1) Czysty, gazowy NH_3 wprowadza się do kwasu bromowodorowego (cz.) do odczynu słabo zasadowego. Otrzymany roztwór odparowuje się do sucha. Po sproszkowaniu suszy się osad nad KOH lub H_2SO_4.

2) Przez działanie techn. $FeBr_3$ na amoniak [3] zgodnie z reakcją

$$FeBr_3 + 3\,NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3\,NH_4Br$$

Do roztworu 600 g techn., 62-proc. $FeBr_3$ w 150 ml gorącej wody dodaje się 50—70 ml NH_4OH (0,91). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, wlewa roztwór 0,5 g $Ba(OH)_2$ w 5 ml wody i sprawdza czy całkowicie usunięto jony SO_4^{2-} z roztworu (odsączona próbka roztworu powinna najwyżej słabo opalizować po dodaniu HCl (1,12) i 5% $BaCl_2$). Sklarowaną ciecz sączy się, osad przemywa 2—3 razy wodą i przesącz odparowuje na łaźni wodnej do gęstości 1,20—1,26 (w temp. 80 °C).

Roztwór chłodzi się do temp. 40—45 °C, dodaje do niego NH_4OH do odczynu słabo zasadowego (wg fenoloftaleiny), a następnie 0,5 ml 30-proc. H_2O_2. Sprawdza się czy strącenie Fe^{3+} jest całkowite (5 ml przesączonego roztworu nie powinno dawać niebieskiego osadu ani z $K_4Fe(CN)_6$, ani z $K_3Fe(CN)_6$). Gdy w roztworze są jony Ca^{2+} (próba z $(NH_4)_2C_2O_4$), dodaje się 10 ml 10-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$. Jeśli dodając $(NH_4)_2S$ do próbki roztworu wykryje się obecność metali ciężkich, to do całego roztworu dodaje się 1 ml $(NH_4)_2S$ i dokładnie miesza. Następnie dodaje się 1,5—2 g węgla aktywowanego, roztwór miesza i po 30—40 min sączy.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 145.
[2] Dla gatunku cz. d. a. i cz. wymagania są zgodne z ZN-53/MPCh/BP-11.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 36.

Klarowny roztwór odparowuje się dopóty, dopóki nad warstwą wydzielonych kryształów nie pozostanie tylko cienka warstwa cieczy. Po ochłodzeniu kryształy odsącza się, przemywa 5 ml wody, suszy przez 2 godz w temp. 100—110 °C, rozciera i umieszcza w słoju szczelnie zamkniętym. Wydajność ok. 300 NH_4Br (cz. d. a.), czyli ok. 80%.

Jeśli wystarczy preparat mniej czysty, a więc gdy jony Ca^{2+} i SO_4^{2-} oraz metali ciężkich nie przeszkadzają, wtedy metodę można uprościć eliminując odpowiednie operacje oczyszczania roztworu z powyższych jonów.

3) Przez działanie Br_2 na amoniak [1]

$$8\,NH_3 + 3\,Br_2 = 6\,NH_4Br + N_2$$

Do kolby poj. 2 l, zaopatrzonej we wkraplacz i rurkę odprowadzającą, wlewa się 520—530 g 20-proc. NH_4OH (cz.) [2], a do wkraplacza 350 g bromu. Ponieważ reakcja przebiega, szczególnie na początku, bardzo gwałtownie i z wydzieleniem ciepła, dlatego kolbę wstawia się do naczynia z zimną wodą. Rurkę odprowadzającą łączy się z płuczką zawierającą nieco wody do chwytania par NH_3 i NH_4Br. Ostrożnie otwierając kurek wkraplacza wpuszcza się powoli brom kroplami do amoniaku. Po opadnięciu każdej kropli słychać syk, a górna część kolby wypełnia się białym dymem NH_4Br, który razem z NH_3 jest częściowo porywany przez azot powstający w czasie reakcji. Szybkość dopływu bromu reguluje się wg szybkości przepływu gazu przez płuczkę. Należy bezwzględnie unikać nadmiaru bromu, gdyż łatwo może utworzyć się bardzo niebezpieczny, *łatwo eksplodujący* trójbromek azotu (a raczej $NBr_3 \cdot 6NH_3$ rozkładający się z wybuchem już w temp. —70 °C).

Gdy wszystek brom wkropli się i kolba ostygnie, wlewa się do niej zawartość płuczki i roztwór pozostawia na 2—3 dni w spokoju. Gdyby wydzieliły się kryształy, należy je rozpuścić dodając nieco wody. Również należy uważać, aby ciecz była bezbarwna i zawierała nadmiar amoniaku. W razie potrzeby dodaje się amoniaku do odczynu silnie zasadowego lub aż wyczuje się, że roztwór ma słaby zapach NH_3.

Okres wyczekiwania jest konieczny, gdyż pod koniec reakcji tworzy się związek $NH_4Br \cdot x Br$, który w stanie stałym jest nietrwały, ale w roztworze utrzymuje się przez dłuższy czas reagując powoli z amoniakiem. Gdy po upływie 2—3 dni próbka roztworu, zakwaszona H_2SO_4, nie barwi się już na żółto, reakcja dobiegła końca. Wówczas ciecz sączy się i odparowuje na łaźni wodnej dopóty, dopóki nie pozostanie tylko niewiele cieczy nad wydzielonymi kryształami. Po chłodzeniu kryształy odsącza się, suszy i rozciera.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nielotne. 10 g preparatu ogrzewa się do ulotnienia się większej części substancji, dodaje 2 krople stęż. H_2SO_4 i słabo praży. Nie powinno pozostać więcej niż 1 mg osadu.

2. Chlorki. 4 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml wody i 25 ml HNO_3 (1,42) w kolbie poj. 0,5 l, zaopatrzonej w korek gumowy z termometrem i rurką do wprowadzania powietrza, sięgającą do dna kolby. Roztwór ogrzewa się i utrzymując w stanie wrzenia (105—106 °C) przepuszcza słaby strumień powietrza w ciągu 5 min. Odstawia się źródło ciepła i przez 20 min przepuszcza silny strumień po-

[1] Vanino, t. I, str. 415.

[2] Kariakin i Angiełow podają 570—580 g, ale chyba przez pomyłkę (sam Kariakin podaje 520—530 g), gdyż przepis jest wzięty z Vanina.

wietrza w celu usunięcia bromu. Roztwór przelewa się do naczynia z doszlifowanym korkiem, dodaje 10 ml 0,1 n $AgNO_3$ oraz 5 kropli nitrobenzenu i wstrząsa silnie przez minutę. Nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN, używając siarczanu żelazowego jako wskaźnika i wstrząsając roztworem po dodaniu każdej porcji NH_4SCN. Powinno się zużyć co najmniej 7,8 ml 0,1 n NH_4SCN.

3. Bromiany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4. Żółte zabarwienie nie powinno się pojawić.

4. Jodki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,05 ml 0,3 m $FeCl_3$ i 1 ml roztworu skrobi. Po upływie 10 min nie powinno się pojawić niebieskie zabarwienie.

5. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 6 godz nie powinno być ani osadu, ani zmętnienia.

6. Żelazo. 4 g preparatu miesza się z 0,1 g bezw. Na_2SO_4 i 2 kroplami H_2SO_4, łagodnie ogrzewa, aż ulotni się NH_4Br, a natsępnie praży dopóty, dopóki nie zaczną wydzielać się białe dymy. Pozostałość ogrzewa się z 1 ml HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się na gorąco w mieszaninie 1 ml 5 n HCl i 10 ml wody, a dalej postępuje jak podano na str. 6, zaczynając od wyrazu „gotuje".

7. Metale ciężkie. 4 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Zmętnienie nie powinno się pojawić, a zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze przyrządzonym w następujący sposób: 0,02 mg Pb^{2+}, 3 ml 5 n CH_3COOH i 0,01 mg Fe^{3+} rozcieńcza się wodą do 40 ml, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S.

8. Wilgoć. 5 g preparatu suszy się w temp. 100 °C przez 1 godz. Nie powinno ubyć więcej niż 25 mg.

9. Roztwór. Po rozpuszczeniu 25 g preparatu w H_2O i rozcieńczeniu do 250 ml powinno się uzyskać klarowny i bezbarwny roztwór.

Amonowy chloran

NH_4ClO_3

Ammonium chloricum — Хлорноватокислый аммоний — Ammonium chlorate — Ammoniumchlorat

C. cz. 101,49

Własności

Igiełkowate kryształy, barwy białej, o gęstości 1,80, bardzo nietrwałe. Z substancją tą należy się obchodzić bardzo ostrożnie, gdyż często bez widocznego powodu, a zwłaszcza po ogrzaniu do temp. 102 °C, *eksploduje.* Łatwo rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, lecz bardzo słabo w bezw. alkoholu. W 100 g wody rozpuszcza się 28,7 g NH_4ClO_3 w temp. 0 °C, a 115,3 g w 75 °C.

Otrzymywanie

1) Przez zobojętnienie $HClO_3$ amoniakiem lub węglanem amonowym [1]. Otrzymany roztwór trzyma się w eksykatorze nad stęż. H_2SO_4 do wykrystalizowania się NH_4ClO_3.

[1] J. W. Retgers: *Z. physik. Chem.* **5**, 448 (1890).

2) Z $KClO_3$ przez działanie $(NH_4)_2SO_4$ [1]

$$2\,KClO_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2\,NH_4ClO_3 + K_2SO_4$$

3 cz. $(NH_4)_2SO_4$ i 5 cz. $KClO_3$ rozpuszcza się w porcelanowej parownicy w 15 cz. gorącej wody. Stale mieszając odparowuje się roztwór do konsystencji rzadkiej papki. Po ochłodzeniu dodaje się do niej 4-krotną objętość 80-proc. alkoholu i w ten sposób oddziela się nierozpuszczalny K_2SO_4 od NH_4ClO_3. Osad odsącza się, przemywa kilka razy alkoholem, a roztwór po oddestylowaniu alkoholu odparowuje do krystalizacji NH_4ClO_3.

Gdy wymagana jest czysta sól, nie zawierająca siarczanów, przeprowadza się NH_4ClO_3 w $Ba(ClO_3)_2$, a z niego wg metody 3 otrzymuje się już czysty preparat. W tym celu roztwór NH_4ClO_3 po oddestylowaniu alkoholu (p. wyżej) ogrzewa się na łaźni wodnej i dodaje stęż. roztworu $Ba(OH)_2$ do chwili zaniku zapachu NH_3 i uzyskania wyraźnie zasadowego odczynu roztworu. Roztwór odparowuje się do sucha, pozostałość rozpuszcza w 5-krotnej objętości wody, a do otrzymanego roztworu wprowadza CO_2 w celu strącenia $BaCO_3$. Gdy strącanie jest zakończone, odsącza się osad $BaCO_3$, a przesącz odparowuje do początku krystalizacji.

3) Przez działanie [2] $(NH_4)_2SO_4$ na $Ba(ClO_3)_2$

$$Ba(ClO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 = 2\,NH_4ClO_3 + BaSO_4$$

Stęż. roztwory obu soli miesza się ze sobą w ilościach stechiometrycznych. Po odsączeniu $BaSO_4$ przesącz odparowuje się. Zamiast $(NH_4)_2SO_4$ można użyć węglanu amonowego.

Amonowy chlorek

NH_4Cl

(Salmiak)

Ammonium chloratum — Хлористый аммоний, хлорид аммония — Ammonium chloride, sal ammoniac — Ammoniumchlorid, Salmiak

C. cz. 53,49

Własności

Białe, nieco higroskopijne kryształy regularne, o gęstości 1,526 (20 °C). W temp. 184,5 °C NH_4Cl przechodzi w inną (również regularną) odmianę. Ogrzany do temp. ok. 320 °C rozkłada się na NH_3 i HCl; gazy te łącząc się poza gorącą strefą tworzą biały dym. Ogrzewany w zatopionej rurce topi się w temp. 520 °C. W wodzie dobrze rozpuszcza się [3], słabo zaś w alkoholu: 3,52 g w 100 g 98-proc. metanolu w temp. 19,5 °C, a 1,08 g w 100 g 94-proc. etanolu w temp. 17 °C. W acetonie nie rozpuszcza się.

[1] Vanino, t. I, str. 474; M. Schmeisser p. Brauer, t. I, str. 286.
[2] Ullmann, 2 wyd., t. 3, str. 297.
[3] Poradnik, str. 192; gęstość roztworów NH_4Cl p. Poradnik, str. 144.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-C/80046[1]		GOST 3773-60			B. D. H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość NH_4Cl min., %	99,0	98,2	98,5	98,5	98,5	99,5	
pH 5-proc. roztworu						⩾4,6	
Maksymalna ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02	0,002	0,005	0,01		0,005
2) substancje nielotne	0,02	0,06	0,01	0,02	0,06	0,01	0,005
3) wolny kwas (HCl)	0,0075	0,015	0,015	0,015	0,03		0,007
4) fosforany (PO_4)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,0003
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,002	0,005	0,02	0,01	0,002
6) rodanki (SCN)	0,005	0,01	0,001	0,005	0,01		0,005
7) chlorany (ClO_3)	wg przep.[2]						0,0005
8) jodki (J)	0,001	0,005					0,001
9) azotany (NO_3)						0,00005	0,0006
10) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,0005	0,0005	0,001	0,0004	0,0009
11) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,00025	0,0005	0,001	0,0002	0,0005
12) wapń (Ca)	0,003[3]	0,01[3]	0,001	0,0015	0,005		0,001
13) magnez (Mg)			0,001	0,0015	0,005	0,001	0,001
14) arsen (As)	0,00005	0,0001	0,00001	0,00005	0,0001	0,0001	0,00005
15) pirydyna							
16) substancje org. (zasady smołowcowe, np. anilina)	wg przep.[4]		wg przep.[4]				wg przep.[4]

Otrzymywanie [5]

1) Z techn. NH_4Cl, o małej jednak zawartości substancji nielotnych. Do ogrzanego do wrzenia roztworu 2 cz. NH_4Cl w 3 cz. wody dodaje się NH_4OH do odczynu zasadowego. Roztwór gotuje się przez kilka minut. Strącony osad $Fe(OH)_3$ odsącza się, a przesącz pozostawia przez noc w lodówce. Wydzielone drobne kryształy NH_4Cl odsącza się, przemywa niewielką ilością wody o temp. 0 °C i suszy na szkle w temp. pokojowej. Otrzymuje się preparat ch. cz.

2) Preparat o czystości cz. d. a. można otrzymać przez zobojętnianie NH_4OH (0,91; cz.) kwasem solnym (1,12; cz.). Do chłodzonego lodem NH_4OH dodaje się ostrożnie HCl do odczynu słabo zasadowego. Gdy wzięto za

[1] Projekt nowelizacji PN przewiduje większą zawartość NH_4Cl (99,5 lub 98,5%), mniejszą zawartość wolnego kwasu (0,007 w cz. d. a.), fosforanów (0,0003 względnie 0,001), siarczanów (0,002 lub 0,01), normalizuje zawartość chloranów (0,0005 lub 0,002) i azotanów (0,0006 lub 0,003) i oddzielnie podaje zawartość wapnia (0,001 lub 0,004) i magnezu (0,001 lub 0,0025). Inne wymagania bez zmian.

[2] 3 g preparatu cz. d. a. lub 1,5 g preparatu cz. rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml HCl (1,12), 1 ml roztworu jodku cynkowego i skrobi (przyrządzanie roztworu p. str. 24) i przechowuje w ciemnym miejscu. Po 1 godz nie powinno pojawić się niebieskie zabarwienie.

[3] Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.

[4] P. badanie czystości.

[5] Kariakin i Angiełow, str. 61.

dużo HCl (trzeba 2 ml na 1 ml amoniaku), dodaje się NH_4OH. Roztwór ogrzewa się do wrzenia, sączy, przesącz odparowuje do pojawienia się skorupki soli i pozostawia na noc w zimnym miejscu (lodówce). Dalej postępuje się jak w metodzie 1.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp., magnez, pirydynę i subst. smołowcowe oznacza się jak w NH_4NO_3.

2. Substancje nielotne. Oznacza się jak w preparacie NH_4NO_3, biorąc jednak 20 g preparatu.

3. Wolny kwas. Jak w preparacie NH_4NO_3, z tym, że można zużyć do 0,1 ml 0,1 n KOH.

4. Siarczany. Roztwór 5 g preparatu i 0,2 g bezwodnego Na_2CO_3 odparowuje się postępując dalej jak w przypadku NH_4NO_3, z tym, że do stopu (i roztworu porównawczego) dodaje się 0,2 ml 24,8-proc. HCl, a do roztworu porównawczego $1 \cdot 10^{-4}$ g SO_4^{2-} i zmętnienie obserwuje się po 1 godz.

5. Azotany. Do roztworu 4 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 0,3 ml roztworu indyga [1]) oraz 10 ml stęż. H_2SO_4 i wstrząsa. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć w ciągu 5 min.

6. Fosforany. 10 g preparatu praży się w możliwie niskiej temperaturze, pozostałość rozpuszcza się w 1 ml 9,0-proc. HNO_3 i 10 ml wody, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 5 ml molibdenianu amonowego (p. str. 4) i trzyma przez 3 godz w temp. 40—45 °C. Osadu powinno być mniej niż w ślepej próbie, do której dodano $3 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-} (zamiast preparatu).

7. Chlorany. Do roztworu 3 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 1 ml 24,8-proc. HCl i 1 ml świeżo przyrządzonego roztworu ZnJ_2 i skrobi (str. 24). Obserwowane po 1 godz niebieskie zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1,5 \cdot 10^{-5}$ g ClO_3^-.

8. Jodki. Do roztworu 2 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 1 ml 1 n H_2SO_4, 0,5 ml 1-proc. $NaNO_2$ i 1 ml $CHCl_3$, silnie wstrząsa i pozostawia na 10 min. Zabarwienie warstwy chloroformowej powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, zawierającej $2 \cdot 10^{-5}$ g J^-.

9. Rodanki. Próbę wykonuje się jak w przypadku NH_4NO_3 biorąc jednak 1 g preparatu i 3 ml HNO_3.

10. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 13 ml wody, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i nasyca H_2S. Pojawiające się ciemne zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1,8 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

11. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 13 ml wody, dodaje 1 ml 9,0-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

12. Wapń. Pozostałość z próby 2 rozpuszcza się w 1 ml 24,8-proc. HCl i 19 ml wody. Roztwór służy i do próby na Mg. 5 ml tego roztworu zobojętnia się 10-proc. NH_4OH, dodaje 2,5 ml NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie zawierającej $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

---

[1]) 4 g syntetycznego indyga ogrzewa się z 28 g dymiącego H_2SO_4 (10-12-proc. SO_3) na łaźni wodnej do rozpuszczenia się indyga. Po oziębieniu roztwór miesza się z 128 ml wody. Do próby świeżo przyrządza się roztwór mieszając 4 ml tego roztworu z 96 ml wody.

13. Arsen. Roztwór 5 g preparatu w 10 ml wody odparowuje się z 4 ml stęż. H_2SO_4 i 2 ml 30-proc. H_2O_2 na łaźni wodnej i postępuje dalej jak przy badaniu NH_4NO_3.

Amonowy chlorocynian

$(NH_4)_2SnCl_6$

(Chlorek amonowo-cynowy, sześciochlorocynian (IV) amonowy, sól Pinka)

Stannum-ammonium chloratum — Гексахлоростаннат аммония, олово (IV)-аммоний хлорид — Ammonium chlorostannate, stannic ammonium chloride — Ammoniumhexachlorostannat, Pinksalz

C. cz. 367,49

Własności

Biała, krystaliczna substancja o gęstości 2,39 (20 °C); rozkłada się przy ogrzaniu. W wodzie dobrze rozp. W czasie gotowania rozcieńczonych roztworów strąca się $SnO_2 \cdot xH_2O$. Stęż. roztwory nie ulegają zmianie.

Wymagania techniczne

Wg Zn-56/MPCh/F-587 gatunki cz. d. a. i cz. powinny zawierać 31,5 ÷ ÷ 33% Sn i 9,0 ÷ 10,5% NH_3. Największa ilość zanieczyszczeń wynosi (w %)

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
1) wilgoć	1,0	1,0	5) żelazo (Fe)	0,005	0,01
2) substancje nierozp. w H_2O[1])	0,01	0,02	6) chlorek cynawy ($SnCl_2$)	wg przep.[2])	
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	7) metale niestrącalne przez H_2S (siarczany)	0,15	0,3
4) metale ciężkie (Pb)	0,03	0,15			

Otrzymywanie [3])

Do bezwodnego $SnCl_4$ (cz.) dodaje się prawie taką samą ilość wody, a następnie nasycony roztwór NH_4Cl z 50% nadmiarem. Po niewielkim stężeniu (odparowaniu) roztworu chłodzi się go (w lodówce), a wydzielone kryształy odsącza, przemywa małą ilością wody o temp. 0 °C i suszy na glinianych talerzach w eksykatorze. Można także użyć krystalicznego chlorku cynowego.

[1]) Zakwaszonej za pomocą HCl.

[2]) 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody zakwaszonej 1 ml HCl (1,12). Roztwór dzieli się na 2 części. Do jednej z nich daje się 1 ml 2-proc. $HgCl_2$. Oba roztwory nie powinny się różnić zabarwieniem.

[3]) M. Baudler, p. Brauer, tłum. ros., str. 349.

Amonowy chloroplatynian

$(NH_4)_2PtCl_6$

(Sześciochloroplatynian (IV) amonowy, chlorek amonowo-platynowy)

Platinum-ammonium chloratum, ammonium platinochloratum — Платинохлористоводородный аммоний, платино (IV)-аммониевый хлорид, гексахлороплатинат (IV) аммония — Platinic-ammonium chloride, Ammonium-chloroplatinate — Platinammoniumchlorid, Platinsalmiak, Ammoniumhexachloroplatinat

C. cz. 443,89

Własności

Cytrynowożółtej barwy kryształy (oktaedry) lub proszek o gęstości 3,065 (20 °C). Inne zabarwienie wskazuje na obecność domieszek innych metali towarzyszących platynie (Pd, Ir, Rh). Przy prażeniu sól rozkłada się z wydzieleniem Pt w postaci gąbczastej masy. W wodzie słabo rozp. (w 100 g wody rozpuszcza się 0,29 g w temp. 0 °C, 3,37 g w temp. 100 °C), a bardzo słabo w roztworach NH_4Cl. Nie rozpuszcza się także w alkoholu i eterze. Rozpuszcza się w stęż. amoniaku tworząc bezbarwny roztwór.

Otrzymywanie [1]

$$H_2PtCl_6 + 2\,NH_4Cl = (NH_4)_2PtCl_6 + 2\,HCl$$

Do rozcieńczonego roztworu H_2PtCl_6 (otrzymanego przez rozpuszczenie Pt w wodzie królewskiej i odparowanie roztworu z dodatkiem HCl w celu usunięcia tlenków azotu) dodaje się NH_4Cl w ilości co najmniej 3 cz. NH_4Cl na 1 cz. Pt, po czym roztwór odparowuje się na łaźni wodnej do sucha. Wydzielone kryształy rozgniata się bagietką i mieszając ogrzewa na łaźni wodnej do zaniku zapachu HCl. Pozostałość ostrożnie zwilża się małą ilością H_2O, rozpuszcza w nasyconym na zimno roztworze NH_4Cl i sączy. Kryształy przemywa się najpierw zimnym roztworem NH_4Cl, następnie alkoholem, eterem i suszy.

Amonowy chromian

$(NH_4)_2CrO_4$

Ammonium chromicum (neutrale) — Хромовокислый аммоний, хромат аммония — Ammonium chromate, neutral ammonium chromate — Ammoniumchromat, neutrales chromsaures Ammonium

C. cz. 152,07

Własności

Złocistożółte, igiełkowate kryształy o gęstości 1,917 (12 °C). Na powietrzu tracą część NH_3 i przechodzą w dwuchromiany. Ogrzane do temp. 185 °C rozkładają się (na N_2, NH_3, Cr_2O_3 i H_2O) z pojawieniem się ognia. Dobrze

[1] P. Haas, p. Brauer, tłum. ros., str. 719; Supniewski, str. 715.

rozp. w wodzie (w 100 g wody rozpuszcza się 40,5 g w temp. 30 °C), słabo w ciekłym NH_3, nieco w alkoholu metylowym, a prawie nierozp. w alkoholu etylowym. Roztwory wodne mają odczyn zasadowy.

Należy przechowywać w naczyniach szczelnie zatkanych.

Wymagania techniczne

	RN-60/MPCh/-1693 (zgłoszona jako PN)		GOST 3774-47		E. Merck	B. D. H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.	(Cz.)
Zawartość $(NH_4)_2CrO_4$ min., %	99,5	99	99,5	99,0		99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,005	0,005	
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,001	0,004	0,001	0,003
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,015	0,05	0,01	0,05
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,01				
5) wapń (Ca)	0,004	0,01	0,004	0,01	0,004	
6) metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,3

Otrzymywanie

1) Z CrO_3 i amoniaku [1]

$$2\,NH_4OH + CrO_3 = (NH_4)_2CrO_4 + H_2O$$

Do CrO_3 wolnego od H_2SO_4 wlewa się stęż. NH_4OH (0,91) w takiej ilości, aby powstały $(NH_4)_2CrO_4$ rozpuścił się podczas słabego ogrzewania. Z roztworu chłodzonego mieszaniną oziębiającą wydzielają się po pewnym czasie piękne, złocistożółte kryształy, które odsącza się i trzyma przez 24 godz nad H_2SO_4.

2) Z dwuchromianu amonowego i amoniaku [2]

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2\,NH_4OH = 2\,(NH_4)_2CrO_4 + H_2O$$

600 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ rozpuszcza się w 1 l wody, zobojętnia 15—20-proc. NH_4OH do zmiany barwy pomarańczowej w żółtą, po czym roztwór chłodzi się do temp. + 5 °C. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa i suszy w temp. pokojowej.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $(NH_4)_2CrO_4$. 2 g preparatu rozpuszcza się (w kolbie) w wodzie i roztwór rozcieńcza do 500 ml. Do 25 ml tego roztworu w butelce z doszlifowanym korkiem dodaje się 1 g KJ i 10 ml 16,0-proc. H_2SO_4 i po 2 min rozcieńcza do 250 ml. Wydzielony J_2 miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi (przy końcu). 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}005069$ g $(NH_4)_2CrO_4$.

2. Substancje nierozp. Roztwór 20 g preparatu w 150 ml wody sączy się, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Powinno go być mniej niż 1 mg.

[1] Vanino, t. I, str. 425, Supniewski, str. 631.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 63.

3. ***Chlorki.*** 2 g preparatu rozpuszcza się w 60 ml wody, ogrzewa do wrzenia, dodaje 0,5 g $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$, 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH i kroplami, stale przy tym mieszając, roztwór 6 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ w 25 ml wody, rozcieńcza do 100 ml i po opadnięciu osadu sączy. Do 25 ml przesączu daje się 2 ml 9,0-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie obserwowane po 10 min powinno być słabsze niż w roztworze przyrządzonym następująco: $2 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- rozcieńcza się wodą do 60 ml, dodaje roztwór 6 g $Pb(CH_3COO)_2$ w 25 ml wody, 0,5 g $NaCH_3COO$ i 0,2 ml CH_3COOH, rozcieńcza do 100 ml. Do 25 ml tego roztworu dodaje się 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

4. *Siarczany.* Do 3 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 15 ml 24,8-proc. HCl oraz 15 ml bezw. alkoholu i przez 1 godz gotuje (chłodnica zwrotna). Nadmiar alkoholu i aldehyd odpędza się przez gotowanie, roztwór rozcieńcza gorącą wodą do 400 ml i zaraz dodaje 30 ml 10-proc NH_4OH. Zagotowuje się, chłodzi, rozcieńcza do 450 ml i sączy. Przesącz służy także do próby 5 i 6. Do 75 ml przesączu daje się 0,2 g bezwodnego Na_2CO_3 i odparowuje do sucha na elektrycznej łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody, zobojętnia, dodaje 0,2 ml HCl, ogrzewając do wrzenia usuwa CO_2, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 2 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w roztworze przyrządzonym następująco: 2,5 ml HCl, 2,5 ml bezw. alkoholu, 5 ml NH_4OH i 0,2 g bezw. Na_2CO_3 odparowuje się do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody, zobojętnia, dodaje 0,2 ml HCl, krótko gotuje, chłodzi, dodaje $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2 ml 5-proc. $BaCl_2$.

5. *Wapń.* 150 ml przesączu z próby 4 stęża się do 10 ml, dodaje 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Dla porównania odparowuje się do sucha 5 ml 24,8-proc. HCl i 10 ml NH_4OH, osad rozpuszcza się w 10 ml wody zawierającej $4 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}, do roztworu dodaje po 2 ml NH_4OH i $(NH_4)_2C_2O_4$ i postępuje dalej jak z badaną próbą.

6. ***Metale alkaliczne.*** 75 ml przesączu z próby 4 odparowuje się do sucha. Pozostałość zwilża 0,5 ml stęż. H_2SO_4, kwas usuwa przez ogrzewanie na łaźni piaskowej, a osad praży do stałego ciężaru. Powinno go być mniej niż 1 mg.

Amonowy czterorodanodwuamochromian (III)

$$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$$

(Czterotiocyjanianodwuamminochromian (III) amonowy, sól Reineckego [1])

Sal Reinecke — Тетрароданодиамминхромат (III) аммония, соль Рейнеке — Ammonium reineckate, Reinecke salt, ammonium tetrathiocyanodiamminochromate — Reinecke Salz, Ammonium-tetrarhodano-diammin-chromat (III)

C. cz. 354,44

Własności

Rubinowoczerwone, błyszczące kryształy lub czerwony proszek krystaliczny. Ogrzany do temp. 100 °C traci wodę krystalizacyjną. Słabo rozp. w zimnej wodzie, dobrze zaś w gorącej wodzie, alkoholu i 50-proc. acetonie.

[1]) W literaturze obcej (wzorem np. B. D. H.) podaje się nazwę reineckan amonowy.

Amonowy czterorodanodwuamochromian

Roztwory wodne rozkładają się, przy czym zabarwiają się na niebiesko i *tworzy się HCN*. W temp. pokojowej rozkład zachodzi powoli (ok. 2 tygodnie), ale bardzo szybko po ogrzaniu do temp. ok. 65 °C. Rozkłada się również i we wrzącym alkoholu. (Służy do strącania amin pierwszo- i drugorzędowych, pewnych aminokwasów, alkaloidów itp., do oznaczania kolorymetrycznego choliny, rtęci itp.).

Wymagania techniczne

Wg Rosina sprawdza się tylko, czy rozpuszczalność preparatu i jego czułość odpowiada przepisom. Wg zaś TU PU 654-92 zawartość Cr i NH_3 powinna wynosić co najmniej po 14%.

Otrzymywanie

Z rodanku amonowego i dwuchromianu amonowego [1]

$$8\,NH_4SCN + (NH_4)_2Cr_2O_7 = 2\,NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + 4\,NH_3 + 4\,H_2O + 3/2\,O_2$$

W emaliowanej, dużej (4 l) misce ogrzewa się 800 g NH_4SCN mieszając masę za pomocą zatopionej rurki szklanej, w której znajduje się termometr. Gdy temperatura masy osiągnie 145—150 °C i część soli stopi się, wsypuje się do niej małymi porcjami (po 10—12 g) mieszaninę złożoną ze 170 g sproszkowanego $(NH_4)_2Cr_2O_7$ i 200 g NH_4SCN stale przy tym mieszając. Po dodaniu 10 porcji zaczyna się energiczna reakcja, wydziela się NH_3 i temperatura wzrasta do 160 °C. Wówczas gasi się palnik (z nasadką grzybkową) i wsypuje resztę mieszaniny starając się utrzymać temp. 160 °C.

Gdy masa ostyga, miesza się ją dalej zeskrobując ze ścian skrzepły produkt. Jeszcze ciepły rozciera się na proszek i miesza z 750 ml wody z lodem. Po 15 min możliwie dokładnie odsącza się nierozpuszczalny osad i miesza go z 2,5 l wody ogrzanej do temp. 65 °C (lecz nie wyżej!). Temperaturę cieczy podwyższa się szybko do 60 °C (powyżej 65 °C zaczyna się rozkład *z wydzieleniem HCN!*) i sączy na gorąco. Gorący przesącz pozostawia się na noc w lodówce. Ług pokrystaliczny, pozostały po oddzieleniu wydzielonych kryształów, miesza się z osadem pozostałym po sączeniu gorącego roztworu (p. wyżej) i w ten sam sposób otrzymuje się nową porcję kryształów.

Przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem ługu pokrystalicznego do obj. 250—300 ml można otrzymać jeszcze ok. 12 g preparatu [2]. Ogólnie otrzymuje się 250—275 g preparatu (52—57%).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Rozpuszczalność. 1 g preparatu powinien całkowicie i klarownie rozpuszczać się w 50 ml ciepłej wody.

---

[1] H. D. Dakin: *Organic Syntheses* **15**, 74 (1935); Brauer, tłum. ros., str. 631; p. też Supniewski, str. 642.

[2] Pozostaje jeszcze 130 — 135 g czterorodanodwuamochromianu (III) guanidyny (reineckanu guanidyny).

2. *Czułość.* 10 mg preparatu rozpuszcza się w 2 ml wody. 0,2 ml tego roztworu daje się do 1 ml roztworu 10 mg chlorku choliny w 20 ml wody i silnie wstrząsa. W ciągu 5-10 sek tworzy się wyraźny osad (jest to przepis z U.S.P. XIII).

Amonowy dwuchromian

$(NH_4)_2Cr_2O_7$

Ammonium bichromicum — Бихромат аммония, двухромовокислый аммоний — Ammonium dichromate — Ammoniumbichromat

C. cz. 252,06

Własności

Błyszczące, pomarańczowoczerwone, jednoskośne kryształy o gęstości 2,15 (20 °C). Ogrzane do temp. ok. 180 °C zaczynają się rozkładać. W temp. ok. 225 °C rozkład jest samorzutny, z pojawieniem się płomieni, przy czym powstaje pulchny, zielony proszek Cr_2O_3

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4\,H_2O$$

Substancja ta dobrze rozpuszcza się w wodzie; w 100 g roztworu znajduje się [1]

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
$(NH_4)_2Cr_2O_7$, g	15,3	26,1	36,9	46,2	53,5	60,9

Rozpuszcza się też w alkoholu. Roztwory wodne mają odczyn kwaśny: pH 1-proc. roztworu wynosi 3,95, a 10-proc. roztworu — 3,45.

Wymagania techniczne

	RN-60/MPCh/-1694		GOST 3763-47		B. D. H.	Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,6	99,0	99,6	99,0	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,005		0,005
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,004	0,01	0,001	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,05	0,015	0,05	0,01	0,01
4) substancje strącalne amoniakiem (Al)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,003	0,005
5) wapń (Ca)	0,005	0,02	0,01	0,02	0,005	0,01
6) metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,5	0,5	1,0	0,2	0,2

[1] Wg Kariakina i Angiełowa, str. 41.

Amonowy dwuchromian

Otrzymywanie

1) Przez zobojętnianie kwasu chromowego amoniakiem [1]

$$2\,H_2CrO_4 + 2\,NH_4OH = (NH_4)_2Cr_2O_7 + 3\,H_2O$$

156 g CrO_3 rozpuszcza się w 200 ml wody o temp. 45—50 °C, a po sklarowaniu się cieczy zlewa roztwór znad osadu. 120 ml roztworu ochłodzonego do temp. 8—10 °C zobojętnia się NH_4OH (0,91), wlewając go małymi porcjami, stale mieszając i zważając, aby temperatura roztworu nie przekroczyła 15 °C. Gdy roztwór jest obojętny względem czerwieni Kongo, chłodzi się go do temp. 10 °C, odsącza wydzielone kryształy, przemywa je 10—15 ml wody o temp. 0 °C i suszy w temp. 50 °C. Otrzymuje się ok. 50 g preparatu gatunku cz. d. a.

Z ługu pokrystalicznego, odparowanego w temp. 70 °C do początku krystalizacji, można otrzymać jeszcze 30 g preparatu o czystości cz. d. a. lub cz. Gdyby jednak preparat nie odpowiadał tym warunkom, można go rozpuścić w wodzie (50 g w 70 ml wody o temp. 70 °C), roztwór przesączyć, przesącz odparować w temp. 70 °C do początku krystalizacji i chłodzić do temp. 10 °C.

2) Przez działanie CrO_3 na $(NH_4)_2CrO_4$

$$CrO_3 + (NH_4)_2CrO_4 = (NH_4)_2Cr_2O_7$$

W tym celu rozpuszcza się równoważne ilości tych substancji w możliwie małej ilości wody i postępuje dalej, jak w metodzie 1.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,8—0,9 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. 50 ml tego roztworu dodaje się do świeżo przyrządzonego roztworu zawierającego 4 g KJ, 2 g $NaHCO_3$ i 6 ml HCl (1,18) w 100 ml wody. Kolbę luźno przykrywa się i pozostawia w ciemności przez 5 min. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$ przy użyciu skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}004201$ g $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

2. Roztwór. Roztwór zawierający w 250 ml 25 g preparatu, powinien być klarowny, o barwie pomarańczowoczerwonej.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i kroplami 0,5 ml 0,25 m $AgNO_3$, silnie przy tym wstrząsając. Opalescencja nie powinna się pojawić.

4. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 7 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. W ciągu 6 godz nie powinno się zaobserwować ani zmętnienia, ani osadu.

5. Glin i wapń. 2 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 8 ml 5 n NH_4OH i 5 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. W ciągu 2 godz nie powinien pojawić się ani osad, ani zmętnienie.

6. Metale alkaliczne. 1 g preparatu praży się w tyglu porcelanowym z przykrywką. Pozostałość ekstrahuje się 30 ml wody i sączy. Przesącz odparowuje się i pozostałość słabo praży, ługuje 20 ml gorącej wody, sączy, a do przesączu dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4 i kilka kropli bezwodnego alkoholu. Ogrzewa się w ciągu 1-2 min, dodaje 3 ml 5 n NH_4OH i sączy. Przesącz odparowuje się do sucha i praży. Nie powinno pozostać więcej niż 2 mg osadu.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 42.

Amonowy fluorek

NH_4F

Ammonium fluoratum (neutrale) — Фтористый аммоний, нейтр. фторид аммония — Ammonium fluoride (neutral) — Ammoniumfluorid, Fluorammonium

C. cz. 37,04

Własności

Białe, rozpływające się na powietrzu kryształy w kształcie blaszek lub igiełek, o gęstości 1,015 (20 °C). Przy ogrzaniu rozkłada się na NH_3 i HF. Atakuje szkło. W wodzie dobrze rozpuszcza się [1]: 100 g NH_4F w 100 ml wody o temp. 0 °C. W roztworach wodnych przy ogrzaniu rozkłada się na NH_4HF_2 i NH_3. Mało rozp. w alkoholu etylowym (lepiej w metylowym).

Przechowuje się w naczyniach szklanych wewnątrz oparafinowanych lub w naczyniach żelaznych.

Wymagania techniczne

	ZN-57/MPCh/F-678		GOST 4518-60		B. D. H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość NH_4F, min., %	98,0	94,0	98.0	94,0		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w wodzie			wg przep. [2]			
2) substancje nielotne (siarczany)	0,01	0,05	0,02	0,1	0,02	0,005
3) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,005	0,01	0,0005	0,002
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,015
5) krzem (Si)	0,05	0,25	0,05	0,25	0,2 (SiO_2)	wg przep.[3]
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0008
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,003	0,002	0,005	0,001	0,0005
8) kwaśny fluorek ($NH_4F \cdot HF$)	1,0	5,0	1,0	5,0	0,1	0,5

Otrzymywanie

1) Przez nasycanie roztworu HF gazowym NH_3 [4]. Do 40-proc. HF w platynowej parownicy, chłodzonej lodem, wprowadza się gazowy NH_3 w nadmiarze. Wydzielone kryształy NH_4F odsącza się.

U w a g a. *Przy pracy z HF należy oczy zabezpieczyć okularami, a na ręce nałożyć gumowe rękawice!*

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 145.

[2] 5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody. Roztwór powinien być przezroczysty i bez domieszek mechanicznych.

[3] P. badanie czystości (pkt. 4).

[4] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 177.

2) Przez zobojętnianie roztworu HF roztworem amoniaku [1].

Do 240 ml NH_4OH (0,91) w platynowej lub srebrnej parownicy wlewa się cienkim strumieniem 75 g 40-proc. HF (cz.), odważonego w oparafinowanej zlewce. Amoniak należy podczas wlewania HF energicznie mieszać (p. uwaga w metodzie 1) platynową łopatką. Gorący, o silnym zapachu NH_3 roztwór przelewa się do szklanej kolby. Połączone roztwory z kilku takich operacji pozostawia się na 2—3 dni do skoagulowania się osadu, po czym sączy się je, a przesącz stęża w platynowej parownicy do utworzenia się grubej skorupki kryształów i chłodzi do temp. 10—20 °C.

Odsączone kryształy rozpuszcza się w takiej ilości wody (ok. 50 g), aby pozostało 2—3 g soli nierozpuszczonej. W ten sposób oczyszcza się preparat z siarczanów i substancji nierozp. Po przesączeniu roztwór odparowuje się jak poprzednio. Kryształy znowu rozpuszcza się w 40 ml wody, roztwór sączy i odparowuje do utworzenia grubej skorupki kryształów. Dodaje się wtedy 20—30 ml NH_4OH (0,91), tak aby wyczuwało się silny zapach [2] NH_3. Następnie dodaje się 30 ml etanolu i chłodzi lodem. Wydzielone kryształy przemywa się 10—20 ml etanolu i nie susząc przenosi do oparafinowanego słoika, który zamyka się korkiem i parafinuje. Otrzymuje się preparat cz. d. a.

Ponieważ w czasie odparowywania roztworów tworzy się $NH_4F \cdot HF$, dlatego zaleca się odparowywać w niskiej temperaturze w próżni.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

Próby przeprowadza się — o ile to możliwe — w naczyniach platynowych..

1. Substancje nielotne. 20 g preparatu odparowuje się z 1 ml stęż. H_2SO_4 na łaźni piaskowej, a potem praży do stałego ciężaru. Pozostałości powinno być mniej niż 1 mg.

2. Chlorki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 0,5 ml 9,0-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

3. Siarczany. 1 g preparatu i 0,2 g bezw. Na_2CO_3 rozpuszcza się w 2 ml HCl (1,19), odparowuje na elektrycznej łaźni wodnej, powtarza tę czynność po dodaniu 2 ml HCl, pozostałość ogrzewa w elektrycznym piecu muflowym do stopienia się, stop rozpuszcza w 20 ml wody i jeśli potrzeba, sączy. 10 ml roztworu zobojętnia się (jeśli potrzeba), dodaje 0,2 ml 24,8-proc. HCl, 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$, rozcieńcza do 25 ml i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w roztworze przyrządzonym następująco: 0,1 g bezw. Na_2CO_3 i $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} uzupełnia się wodą do 15 ml, roztwór zobojętnia HCl, dodaje 0,2 ml 24,8-proc. HCl, ogrzewa do wrzenia (usuwa CO_2), chłodzi, dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i rozcieńcza do 25 ml.

4. Fluorokrzemiany. Do roztworu 5 g preparatu w 25 ml wody dodaje się 2 ml nasyconego wodnego roztworu KCl i 35 ml alkoholu. Może pojawić się najwyżej słaba opalescencja.

5. Metale ciężkie. Do roztworu 2 g preparatu w 25 ml wody wlewa się nasyconą H_2S mieszaninę złożoną z 10 ml wody oraz 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i od razu obserwuje zabarwienie. Powinno być słabsze od zabarwienia mieszaniny złożonej z 1,6 ml roztworu wzorcowego (zawierającego $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}) i 9 ml wody, z którą tak samo postąpiono jak z próbą.

6. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. NH_4OH, wlewa do 10 ml wody siarkowodorowej i wstrząsa. Natychmiast obserwo-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 59.

[2] W czasie odparowywania tworzy się bowiem częściowo $NH_4F \cdot HF$.

wane zabarwienie może być słabo żółte, lecz nie bardziej zielone od zabarwienia 10 ml wody zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}, do której dodano 2 ml NH_4OH i 10 ml wody siarkowodorowej.

7. *NH_4HF_2*. Roztwór 5 g preparatu w 50 ml wody miareczkuje się 0,1 n KOH (w oryginale 1 n KOH) w obecności fenoloftaleiny. Nie powinno się zużyć więcej niż 4,4 ml 0,1 n KOH. 1 ml 0,1 n KOH = 0,005704 g NH_4HF_2.

Amonowy fluorek kwaśny

$NH_4F \cdot HF$

(Kwaśny fluorek amonowy, wodorofluorek amonowy)

Ammonium bifluoratum — Кислый фтористый аммоний, бифторид аммония — Ammonium bifluoride, ammonium hydrogen fluoride, acid ammonium fluoride — Ammoniumbifluorid, Ammoniumhydrogenfluorid

C. cz. 57,04

Własności

Rombowe kryształy o gęstości 1,503 (20 °C), topniejące w temp. 124,5 °C. $NH_4F \cdot HF$ łatwo rozpuszcza się w wodzie i łatwo atakuje szkło.

Preparat ten należy przechowywać w naczyniach z plastyku, gumowych lub szklanych wewnątrz oparafinowanych i szczelnie zamkniętych.

Wymagania techniczne

	ZN-57/MPCh/F-672		GOST 9546-60		B. D. H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość $NH_4F \cdot HF$ min., %	95	90	97,0	96,0	94
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,005	0,007	
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,005	0,007	0,2
3) krzem (Si)	0,05	0,1			1,0 (SiO_2)
4) substancje nielotne	0,02	0,05	0,02	0,1	0,2
5) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,002	0,003	0,02
6) ołów (Pb)	0,0005	0,001	0,001	0,002	0,01

Otrzymywanie [1]

Do 40-proc. roztworu HF w platynowej parownicy wprowadza się gazowy NH_3 dopóty, dopóki papierek Kongo nie zmieni barwy na brunatną. Roztwór chłodzi się lodem. Wydzielone kryształy odsącza się i przechowuje, jak podano w opisie własności.

[1] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 177.

Amonowy fosforan jednozasadowy

$(NH_4)H_2PO_4$

(Ortofosforan jednoamonowy, dwuwodorofosforan amonowy)

Ammonium phosphoricum monobasicum (albo biphosphoricum) — Ортофосфорнокислый однозамещённый аммоний, дигидрофосфат аммония — Ammonium phosphate monobasic, ammonium dihydrogen (orto) phosphate — Monoammoniumphosphat, primäres Ammoniumphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat

C. cz. 115,03

Własności

Duże, bezbarwne, tetragonalne kryształy o gęstości 1,798 (20 °C), na powietrzu trwałe. Ogrzane powyżej temp. topnienia (190 °C) rozkładają się na H_3PO_4 i $(NH_4PO_3)_x$, przy czym wydziela się NH_3 i H_2O. Nieznaczny rozkład zachodzi już w temp. 100 °C. W wodzie rozpuszcza się dobrze: w 100 g wody rozpuszcza się 22,7 g preparatu w temp. 0 °C, a 173,2 g w temp. 100 °C [1]. Gęstość (względna) roztworów wodnych w zależności od stężenia jest następująca [2]:

% wag.	d_{23}^{23}	% wag.	d_{23}^{23}	% wag.	d_{23}^{23}
8,1	1,0440	13,9	1,0761	27,9	1,1597
9,6	1,0515	16,9	1,0934	28,3	1,1614
10,9	1,0634	20,4	1,1141		

W alkoholu $NH_4H_2PO_4$ rozpuszcza się nieznacznie, nie rozpuszcza się zaś w acetonie.

Wymagania techniczne

	ZN-57/MPCh/F-651[3]		GOST 3771-47			B. D. H.	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	
Zawartość $(NH_4)H_2PO_4$ min., %	99,5	99,0	99,5	99,5	99,0	98	98,0—100,5
pH 5-proc. roztworu						4,0—4,2	
Najwyższa zawartość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02		0,010[4]
2) chlorki (Cl)	0,0015	0,003	0,0005	0,002	0,004	0,0005	0,001
3) azotany (NO_3)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,002
4) siarka całkowita (SO_4)	0,005	0,01	0,004	0,008	0,016	0,01[5]	0,005
5) żelazo (Fe)	0,001	0,004	0,001	0,003	0,005	0,002	0,002
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001
7) arsen (As)	0,0002	0,0005	0,0005	0,001	0,002	0,0001	0,0001
8) pozostałość po prażeniu (fosforany)	0,15	0,3					
albo metale alkaliczne (siarczany)			0,05	0,2	0,3		0,10
albo sód (Na)						0,02	
potas (K)						0,04	

[1] Poradnik, str. 200.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 57.
[3] Zgłoszona jako projekt PN.
[4] Oraz strącalne amoniakiem.
[5] Siarczany (SO_4).

Otrzymywanie [1]

1) Do 100 ml NH_4OH (0,91) wlewa się małymi porcjami H_3PO_4 (1,7) dopóty, dopóki próbka roztworu nie przestanie dawać osadu z $BaCl_2$, a roztwór nie będzie wyraźnie kwaśny wobec lakmusu. Zużywa się ok. 90 ml H_3PO_4. Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej do początku krystalizacji, chłodzi, wydzielone kryształy odsącza i wyciska bibułą. Otrzymuje się preparat cz. d. a.

2) Można wychodzić z roztworu $(NH_4)_2HPO_4$ dodając równoważną ilość H_3PO_4.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $(NH_4)H_2PO_4$. 3 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml wody, dodaje 0,5 ml 0,1-proc. alkoholowego roztworu tymoloftaleiny i miareczkuje 1 n NaOH do pojawienia się niebieskiego zabarwienia. 1 ml 1 n NaOH = 0,11503 g $NH_4H_2PO_4$.

2. Substancje nierozp. i strącalne amoniakiem. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 wody, dodaje 3 ml stęż. NH_4OH i ogrzewa przez 30 min na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Masa osadu nie może przekraczać 1,0 mg.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 3 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,01 mg Cl^-.

4. Azotany. Miesza się 2 g preparatu z 2 ml wody, dodaje ok. 5 mg NaCl i 0,1 ml roztworu karminu indygowego (p. notka 2 na str. 22), potem 10 ml H_2SO_4 i miesza. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 10 ml HCl, ogrzewa do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na dobę. Ewentualny osad sączy się, przemywa małymi ilościami gorącej wody do usunięcia chlorków, praży i waży. Osadu $BaSO_4$ nie może być więcej niż 1,3 mg.

6. Sole alkaliczne. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 100 ml wody, dodaje roztwór 15 g octanu ołowiawego w 50 ml wody i sączy. W 100 ml przesączu strąca się ołów za pomocą H_2S, sączy bez przemywania, przesącz odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

Wykonuje się próbę ślepą i wprowadza odpowiednią poprawkę.

7. Arsen. Do oznaczania bierze się 2 g preparatu. Zabarwienie papierka bromortęciowego powinno odpowiadać najwyżej 0,002 mg As (szczegóły oznaczania p. badanie metalicznego cynku).

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH oraz 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml roztworu dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

9. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 2 ml HCl i gotuje przez 2 min. Chłodzi się, dodaje ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN [2], wstrząsa przez 30 sek i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie warstwy butanolowej (górnej) nie może być ciemniejsze od zabarwienia próby kontrolnej, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 57.

[2] 10 g KSCN rozpuszcza się w 10 ml wody, ogrzewa do temp. 25—30 °C, rozcieńcza *n*-butanolem do 100 ml i silnie wstrząsa do uzyskania klarowej cieczy.

Amonowy fosforan dwuzasadowy

$(NH_4)_2HPO_4$

(Ortofosforan dwuamonowy, wodorofosforan amonowy)

Ammonium phosphoricum bibasicum — Фосфорнокислый двузамещённый аммоний, гидрофосфат аммония — Ammonium phosphate dibasic, secondary ammonium phosphate, diammonium hydrogen ortophosphate — Sekundäres Ammoniumphosphat, Diammoniumphosphat, Ammoniumhydrogen(orto)-phosphat

C. cz. 132,06

Własności

Bezbarwne, przezroczyste kryształy o gęstości 1,619 (20 °C), na powietrzu tracą NH_3 i przechodzą w $(NH_4)H_2PO_4$. W wodzie są lepiej rozp.[1] niż $NH_4H_2PO_4$, natomiast nierozp. w alkoholu.

Wymagania techniczne

	RN-59/MPCh/-1441		GOST 3772-47			B. D. H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $(NH_4)_2HPO_4$ min., %	99	98	99	99	98	97,0	
pH 5-proc. roztworu						7,8—8,2	
Odczyn roztworu	wg przep.[2]		wg przep.[2]				
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,005
2) pozostałość po prażeniu (fosforany)[3]	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2		
3) chlorki (Cl)	0,001	0,003	0,0005	0,002	0,004	0,0005	0,001
4) azotany (NO_3)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001[4]
5) siarka ogólna (SO_4)	0,005	0,01	0,004	0,008	0,016	0,01	0,01[5]
6) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,0005
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001
8) arsen (As)	0,0002	0,0005	0,0005	0,001	0,002	0,0001	0,00025
9) sód (Na) i potas (K)						po 0,01	0,01 (K)
10) węglany (CO_2)							0,002

Otrzymywanie

Do 360 g H_3PO_4 (1,12, czyli 20-proc.; cz.) wlewa się NH_4OH (0,91; cz. d. a.) do uzyskania zasadowego odczynu roztworu względem fenoloftaleiny. Roztwór gotuje się przez 30—40 min, odparowuje do gęstości 1,41, znowu

[1] Poradnik, str. 200.

[2] 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody (przegotowanej i ochłodzonej). Po dodaniu 2 kropli 1-proc. roztworu fenoloftaleiny nie powinno się pojawić różowe zabarwienie.

[3] Albo metale alkaliczne (GOST).

[4] Azot całkowity (N).

[5] Jako siarczany (SO_4).

dodaje NH_4OH do odczynu zasadowego (wobec fenoloftaleiny) i chłodzi. Wydzielone kryształy rozpuszcza się w 600 ml wody, dodaje NH_4OH do odczynu zasadowego, gotuje, sączy, odparowuje do gęstości 1,41, ponownie alkalizuje amoniakiem i chłodzi do temp. 6—18 °C. Odsączone kryształy wyciska się między arkuszami bibuły. Otrzymuje się ok. 70 g preparatu cz. d. a. [1].

Kryształy preparatu można też strącać alkoholem.

Badanie czystości (wg AnalaR standards)

1. Zawartość $(NH_4)_2HPO_4$. Roztwór 5 g preparatu w 50 ml wody miareczkuje się do pH = 4,3 za pomocą 1 n HCl używając zieleni bromokrezolowej [2] jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,13206 g $(NH_4)_2HPO_4$.

2. Roztwór. Roztwór zawierający w 500 ml 50 g preparatu powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Do roztworu 2 g preparatu w 45 ml wody dodaje się 5 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Do roztworu 2,5 g preparatu w 50 ml wody daje się 5 ml 5 n HCl i 2 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 2 godz nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

5. Azotany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

6. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 3 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej, jak podano na str. 6.

7. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 35 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S (dalsze postępowanie p. str. 30).

8. Sód i potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

9. Arsen. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 25 ml HCl zawierającego $SnCl_2$ (str. 90) i przenosi do aparatu do oznaczania As (p. badanie Zn). Plama na bibule nie powinna być ciemniejsza niż plama utworzona przez 0,005 mg As.

Amonowy fosforan trójzasadowy

$(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$

(Ortofosforan trójamonowy)

Ammonium phosphoricum tribasicum — Фосфорнокислый трёхзамещённый аммоний — Ammonium phosphate tribasic — Tertiäres Ammoniumphosphat, Triammoniumphosphat

C. cz. 203,13

Własności

Bezbarwne, blaszkowate kryształy, w wodzie dobrze rozp., nierozp. w alkoholu, eterze i acetonie. W 100 g wody rozpuszcza się w

temp., °C	0	20	25	50
preparatu, g	9,40	(20,3)	23,8	37,7

[1] Kariakin i Angiełow, str. 56.

[2] 0,1 g barwnika ogrzewa się z 2,9 ml 0,05 n NaOH i 5 ml bezw. alkoholu do rozpuszczenia się i rozcieńcza 20-proc. alkoholem do 250 ml.

Na powietrzu preparat częściowo traci NH_3, należy go więc przechowywać w naczyniach szczelnie zamkniętych.

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/POCh/Tow/5/62		TY MXП 3040-51[1]	B. D. H.
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	(Cz.)
Zawartość głównego składnika min., %	97,0	96,0	95	95
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,05	0,005	
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,002	0,002
3) siarka całkowita (SO_4)	0,005	0,01	0,02	0,01
4) azotany (NO_3)	0,001	0,004		
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,002	0,001
6) żelazo (Fe)	0,002	0,003	0,002	0,001
7) arsen (As)	0,0001	0,0002		

Otrzymywanie [2]

30 g $(NH_4)_2HPO_4$ rozpuszcza się w 300 ml wody i miesza z roztworem 37,5 g NH_4Cl w 300 ml wody. Roztwór ogrzewa się do temp. 60 °C i dodaje do niego 300 ml NH_4OH (0,93), a następnie powoli chłodzi w naczyniu zamkniętym. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa stężonym amoniakiem, trzyma kilka godzin na bibule, przenosi do słoika i szczelnie zamyka [3].

Amonowy jodan

NH_4JO_3

Ammonium jodicum — Иодноватокислый аммоний, иодат аммония — Ammonium iodate — Ammoniumjodat

C. cz. 192,94

Własności

Bezbarwne kryształy o gęstości ok. 3,42 (32 °C) ogrzane do temperatur poniżej 150 °C nie tracą na masie, natomiast w temp. 150 °C gwałtownie rozkładają się na N_2, O_2, J_2 i H_2O. W wodzie słabo rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się 2,6 g w temp. 15 °C, a 14,5 g w temp. 100 °C.

[1] Wg Kariakina i Angiełowa, str. 58.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 58; P. Schottländer: *Z. anorg. Chem.* **7**, 343 (1894).

[3] Z tego preparatu można otrzymać sól bezwodną. W tym celu przechowuje się ten preparat przez 3 tygodnie w próżni nad H_2SO_4, a otrzymany $(NH_4)_2HPO_4$ proszkuje i poddaje działaniu skroplonego NH_3 pod ciśnieniem. Można też na sproszkowany $(NH_4)_2HPO_4$ działać gazowym NH_3 w temp. 60 °C przez kilka godzin pod ciśn. 7 Atm (Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 420).

Wymagania techniczne wg ZN-59/MPCh/N-843:

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość NH_4JO_3 min., %	99,5	98,0	4) chlorki i bromki (Cl)	0,01	0,03
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			5) jodki (J)	0,02	0,04
			6) siarczany (SO_4)	0,01	0,03
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02	7) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002
2) wolny kwas (HJO_3)	0,05	0,1	8) żelazo (Fe)	0,0005	0,002
3) pozostałość po prażeniu (siarczany)	0,03	0,06			

Otrzymywanie

Przez zobojętnianie roztworu HJO_3 za pomocą NH_3 [1].

Amonowy jodek

NH_4J

Ammonium jodatum — Иодистый аммоний, иодид аммония — Ammonium iodide — Ammoniumjodid, Jodammonium

C. cz. 144,94

Własności

Białe, regularne, silnie higroskopijne kryształy o gęstości 2,514 (25 °C). Na powietrzu i na świetle zabarwiają się na kolor żółty lub brunatny ze względu na wydzielający się jod. Po ogrzaniu sublimują rozkładając się na NH_3 i HJ. Jeśli jednak ogrzewa się je w grubościennej rurze kapilarnej, topią się w temp. 551 ± 3°.

W wodzie są bardzo dobrze rozp.: w 100 g wody rozpuszcza [2] się:

w temp., °C	0	10	20	30	50	70	80	100	120
NH_4J, g	154,2	163,2	172,3	181,4	199,6	218,7	228,8	250,3	273,6

Gęstość roztworów wodnych (d^{18}) w zależności od stężenia [3] jest następująca:

%	1	2	4	6	10	14	18
d^{18}	1,0050	1,0114	1,0244	1,0377	1,0652	1,0942	1,1248
%	22	26	30	35	40	50	
d^{18}	1,1570	1,1908	1,2265	1,2745	1,3264	1,4423	

Roztwory wodne NH_4J z biegiem czasu zabarwiają się na kolor żółty [4] (pH 0,1 m roztworu wynosi ok. 4,6). Substancja ta rozpuszcza się także w alkoholu etylowym i metylowym oraz w glicerynie.

[1] Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 239.
[2] A. Smith i H. E. Eastlack p. Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 227.
[3] Wg D'Ansa i E. Laxa, str. 798.
[4] Jako stabilizatora używa się podfosforynu amonowego $NH_4H_2PO_2$.

Amonowy jodek

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-847		GOST 3764-47		B. D. H.	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	An. reag.	
Zawartość NH_4J min., %	99,5	99,0	99	96	99,5-100,5		99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01			wg przep.
2) pozostałość po prażeniu (siarczany)	0,05	0,1	0,01	0,02	0,1	0,05	0,05
3) chlorki i bromki (Cl)	0,01	0,05	0,01	0,02		0,005	0,01
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,05			0,05	0,05	0,03
5) węglany (CO_3)	wg przep.[1]						
6) jodany i jod (JO_3)			0,003	0,01			
7) zasadowość ($(NH_4)_2CO_3$)			0,0005	0,003			
8) żelazo (Fe)	0,0001	0,001	0,0001		0,002	0,0005	
9) związki fosforu (P)	0,002	0,01				0,001 (PO_4)	0,002
10) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,005				0,001	0,001
11) bar (Ba)	0,003	0,005				0,002	0,003

Otrzymywanie

1) Do 100 g sproszkowanego jodu [2] wlewa się 280 ml 10-proc. NH_4OH (czyli ze 100% nadmiarem) i 600 ml 3-proc. H_2O_2. Zachodzi reakcja

$$J_2 + 2\,NH_3 + H_2O_2 = 2\,NH_4J + O_2$$

W razie potrzeby dodaje się jeszcze H_2O_2 do uzyskania cieczy o barwie żółtej. Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej (p. metoda 2).

2) Z żelaza, jodu i węglanu amonowego [3] wg reakcji

$$3\,Fe + 4\,J_2 = Fe_3J_8$$

$$Fe_3J_8 + 4\,(NH_4)_2CO_3 + 4\,H_2O = 8\,NH_4J + 2\,Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 4\,CO_2$$

Wióry żelazne myje się benzenem, trzyma przez 20—30 min w 10-proc. H_2SO_4 w celu usunięcia rdzy, przemywa wodą i przez dobę pozostawia w 30-proc. NaOH w celu usunięcia resztek tłuszczu. Po dokładnym przemyciu wodą 40 g wiórów umieszcza się w parownicy porcelanowej o poj. 0,5 l, dodaje 250 ml wody i stopniowo 120 g jodu porcjami po 15 g. Po dodaniu każdej porcji jodu zawartość parownicy miesza się, uważając, aby temperatura nie przekroczyła 30—35 °C. Po wsypaniu wszystkiego jodu pozostawia się ciecz na kilka godzin, mieszając ją co pewien czas. Otrzymany roztwór zlewa się znad pozostałych jeszcze wiórów żelaznych do zlewki, ogrzewa do temp. 40—50 °C (pod wyciągiem!) i mieszając dodaje się 46 g sproszkowanego $(NH_4)_2CO_3$. Dla sprawdzenia, czy reakcja dobiegła końca, do próbki przesączanej cieczy dodaje się NH_4OH; nie powinien strącać się osad. Gdyby jednak

[1] 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 10 ml HCl. Nie powinny wydzielać się pęcherzyki gazu.

[2] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 265.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 42.

strącał się osad, do cieczy dodaje się jeszcze nieco $(NH_4)_2CO_3$. Gdy ciecz odstoi się, sączy się ją i osad przemywa 2—3 razy gorącą wodą. Do przesączu dodaje się amoniaku do odczynu silnie zasadowego (wyraźny zapach NH_3), ogrzewa do temp. 80—85 °C w ciągu 10—15 min, dodaje 3 g sproszkowanego węgla aktywowanego, ogrzewa jeszcze przez godzinę i sączy.

Przesącz odparowuje się na łaźni wodnej w temperaturze nie przekraczającej 80 °C, mieszając i dodając co pewien czas nieco amoniaku, aby stale można było wyczuć zapach NH_3. Gdy nad krystalicznym osadem pozostanie tylko cienka warstewka cieczy, chłodzi się, wydzielone kryształy odsącza się i przemywa 5—8 ml alkoholu w celu usunięcia śladów jodu. Preparat przechowuje się w ciemności nad stałym KOH w temp. pokojowej dopóty, dopóki kryształy nie będą białe, i przesypuje do słoja, który zamyka się i parafinuje. Otrzymuje się ok. 65 g (ok. 50% w stosunku do jodu) preparatu cz. d. a.

Z ługu pokrystalicznego można jeszcze otrzymać 20—30 g NH_4J, lecz już mniej czystego.

3) Prościej można otrzymać preparat o czystości cz. d. a. zobojętniając roztwór HJ amoniakiem lub węglanem amonowym [1]. Na przykład do 160 ml HJ (1,31) wlewa się 145 ml NH_4OH (0,91; cz.), roztwór sączy i przesącz odparowuje (p. wyżej). Kryształy pierwszej frakcji (ok. 85 g) są cz. d. a.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość NH_4J. 1 g preparatu suszy się przez noc w próżni nad H_2SO_4 i 0,4 g wysuszonej próbki rozpuszcza w 20 ml wody. Dodaje się 30 ml stęż. HCl i 5 ml $CHCl_3$, chłodzi (jeśli trzeba) i miareczkuje 0,05 m KJO_3 do zaniku barwy jodu w warstwie wodnej. Kolbę zamyka się, wstrząsa przez 30 sek i dalej miareczkuje, wstrząsając energicznie po każdym dodaniu KJO_3, aż zniknie zabarwienie warstwy chloroformowej. 1 ml 0,05 m KJO_3 = 0,014494 g NH_4J.

(Reakcja: $2\,NH_4J + KJO_3 + 6\,HCl = 3\,JCl + 2\,NH_4Cl + KCl + 3\,H_2O$).

2. Substancje nierozp. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody. Roztwór powinien być klarowny, bez części nierozpuszczalnych.

3. Pozostałość po prażeniu. Do 2 g preparatu dodaje się 1 ml H_2SO_4, powoli ogrzewa i gdy większa część preparatu ulotni się, praży się go. Nie powinno pozostać więcej niż 1,0 mg osadu.

4. Chlorki i bromki. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 8 ml stęż. NH_4OH oraz 7 ml wody i dodaje się, stale przy tym mieszając, 50 ml 5-proc. $AgNO_3$. Sączy się i do 30 ml przesączu dodaje 6 ml HNO_3. Zmętnienie, jeśli się pojawi, nie powinno być większe, niż gdy w ten sam sposób postąpi się z 0,5 g preparatu i 0,15 mg Cl^-.

5. Związki fosforu. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody wlewa się 5 ml HNO_3 i roztwór odparowuje do sucha. Po ulotnieniu się jodu do osadu dodaje się 0,1 g bezw. Na_2CO_3 i kilka ml wody, odparowuje i praży. Osad rozpuszcza się w 40 ml wody i sączy (jeśli potrzeba). Do 20 ml przesączu dodaje się 2 ml 25-proc. H_2SO_4, po 1 ml odczynnika na PO_4^{3-} (str. 397, nr 2) i ogrzewa do temp. 60 °C przez 10 min. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze zawierającym w 20 ml 0,03 mg PO_4^{3-} i 50 mg Na_2CO_3, do którego dodano te same ilości innych odczynników.

6. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 30 ml wody. Do 20 ml tego roztworu dodaje się 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,2 mg SO_4^{2-}.

7. Bar. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, sączy (jeśli potrzeba) i przesącz dzieli na 2 części. Do jednej z nich dodaje się 2 ml 10-proc. Na_2SO_4, do

[1] Kariakin i Angiełow, str. 42; Ullmann, 1 wyd., t. 6, str. 543.

drugiej 2 ml wody. Po upływie 2 godz sprawdza się, czy oba roztwory są jednakowo klarowne.

8. Metale ciężkie. Do roztworu 4 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 5 ml HCl, a następnie 5 ml 30-proc. H_2O_2. Odparowuje się do sucha i do ulotnienia się jodu. Pozostałość rozpuszcza się w 40 ml wody. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml roztworu dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie roztworu B nie powinno być ciemniejsze od roztworu A.

Amonowy karbaminian

$NH_4CO_2NH_2$

(Amidowęglan amonowy)

Ammonium carbamicum — Карбаминовокислый аммоний, карбамат аммония — Ammonium carbamate, ammonium aminoformate — Ammoniumcarbamat, karbaminsaures Ammonium

C. cz. 78,07

Własności

Biały, krystaliczny proszek, powoli ulatniający się na powietrzu w temp. pokojowej, a całkowicie w temp. 59 °C. Dobrze rozp. w wodzie (1 cz. w 1,5 cz. wody w temp. pokojowej); rozpuszcza się też w alkoholu. W wilgotnym powietrzu lub w roztworze powoli przechodzi w węglan

$$NH_4CO_2NH_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

Roztwory $NH_4CO_2NH_2$ można odróżnić od roztworów węglanu za pomocą jednej lub 2 kropli roztworu soli wapniowej: osad pojawia się dopiero po dłuższym czasie lub po ogrzaniu [1].

Otrzymywanie

1) Do 400 ml ciekłego [2] NH_3 w litrowym, nieposrebrzanym naczyniu Devara dodaje się sproszkowany, stały CO_2. Przy proszkowaniu i wprowadzaniu CO_2 należy uważać, aby nie dostała się z nim wilgoć. CO_2 dodaje się tak długo, aż otrzyma się gęstą papkę. Nadmiar NH_3 wyparowuje, a pozostałość przenosi się do eksykatora, zawierającego stęż. H_2SO_4, w którym przechowuje się ją pod nieco zmniejszonym ciśnieniem przez 24 godz. Tracąc nadmiar NH_3 i częściowo rozkładając się substancja ta rozsypuje się na drobny proszek. Otrzymuje się 200—300 g preparatu.

2) Do suchego, chłodzonego lodem etanolu [3] wprowadza się rurkami oddzielnie NH_3 i CO_2. Rurkę doprowadzającą CO_2 trzeba co pewien czas oczyszczać, aby uniknąć zatkania się jej. Gdy alkohol wypełni się gęstą papką krystalicznego proszku, przerywa się dopływ NH_3, wprowadza się jednak nadal CO_2 do zaniku zapachu NH_3 w alkoholu. Kryształy odsącza się, sprasowuje, zasysa przez nie silny strumień powietrza, przemywa 3 razy

[1] Wymagania techniczne wg Mercka, p. węglan amonowy, str. 83.
[2] L. A. Brooks i L. F. Audrieth p. *Inorganic Syntheses*, t. II, str. 85.
[3] Gmelin, Nr systematyczny 23, str. 348 i nast.

bezw. eterem i znowu zasysa powietrze przez dłuższy czas, aby usunąć resztki eteru. W końcu umieszcza się w eksykatorze nad H_2SO_4, gdzie po kilku godzinach proszek krystaliczny rozsypuje się.

Zamiast alkoholu etylowego można stosować alkohol metylowy lub solwentnaftę.

Amonowy molibdenian

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$[1]

(Paramolibdenian lub siedmiomolibdenian amonowy)

Ammonium molybdaenicum — Молибденовокислый аммоний, молибдат аммония — Ammonium molybdate — Ammonium-paramolybdat, molybdänsaures Ammonium

C. cz. 1235,86

Własności

Bezbarwne albo lekko zielonkawe lub żółtawe, pryzmatyczne kryształy o gęstości 3,31. Na powietrzu powoli wietrzeją tracąc przy tym część NH_3. Ogrzane do temp. 90 °C tracą wodę krystalizacyjną, w wyższej temp. tracą stopniowo NH_3 i rozkładają się z wydzieleniem MoO_3. Substancja ta rozpuszcza się w wodzie, mocnych kwasach i zasadach. Z roztworów tej substancji przez działanie stęż. NH_4OH lub gazowego NH_3 można otrzymać $(NH_4)_2MoO_4$, który z wodą zaraz tworzy polimolibdenian [2].

Wymagania techniczne

	PN-59/C- projekt nowelizacji		GOST 3765-53[3]			B. D. H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość MoO_3 min., %	81—83	78—83	81	80,5	80	81—83	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w NH_4OH	0,005	0,03	0,005	0,01	0,03		0,01[4]
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,01	0,0025	0,005	0,01	0,0015	0,0005
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,1	0,01	0,025	0,05	0,01	0,01
4) azotany (NO_3)	0,002						0,002
5) fosforany (PO_4)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,001	wg przep.
6) krzemiany (SiO_2)						0,005	
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,005	0,001	0,002	0,005	0,002	0,001
8) żelazo (Fe)						0,001	

[1] Albo $(NH_4)_6H_8Mo_7O_{28}$.

[2] O tym związku i o innych polimolibdenianach, p. Gmelin, Nr systematyczny 53, str. 253.

[3] Norma PN-55/C-80072 przewiduje gatunki cz. d. a. i cz. i podaje te same wymagania jak GOST z tym, że zawartość molibdenianu wynosi 98—95% względnie 98—93% i że siarczanów może być maksimum 0,05% względnie 0,1%.

[4] Substancje nierozp. w wodzie.

Otrzymywanie

125 g techn. MoO_3 rozciera się [1] w porcelanowym moździerzu z 220 ml wody i 100 ml NH_4OH (0,91). Otrzymany roztwór sączy się i osad przemywa NH_4OH. Do przesączu dodaje się 5 ml 2 n $(NH_4)_2S$, podgrzewa, sączy i odparowuje do gęstości 1,41, po czym dodaje stęż. amoniaku, aż ciecz będzie silnie pachniała NH_3 i chłodzi stale przy tym mieszając. Wydzielone kryształy odsącza się. Otrzymuje się preparat cz. d. a. z wydajnością 60%.

Z ługu pokrystalicznego można otrzymać jeszcze pewną ilość kryształów, lecz mniej czystych.

Można użyć czystego MoO_3, wtedy metoda upraszcza się. Również zamiast odparowywania można stosować strącanie soli alkoholem [2].

Regeneracja resztek roztworów

1) Przesącze [3] z oznaczeń fosforu ogrzewa się do temp. 70 °C i strąca Mo dodając H_3PO_4 lub Na_2HPO_4, unikając jednak nadmiaru czynnika strącającego. Po 12 godz sprawdza się czy Mo został strącony dodając do przezroczystej cieczy nieco roztworu Na_2HPO_4. Ciecz znad osadu zbiera się, osad przemywa wodą dopóty, dopóki próbka osadu nie rozpuści się całkowicie w rozcieńczonym amoniaku (brak Fe^{3+}). Przemyty osad suszy się na łaźni wodnej. 325 g osadu rozpuszcza się w 485 ml NH_4OH (0,91) i 615 ml wody. Do roztworu wlewa się 190 ml mieszaniny magnezowej (300 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ i 300 g NH_4Cl rozpuszcza się w 1 l wody). Po sklarowaniu się cieczy sączy się ją i 535 ml przesączu wlewa do 2 l HNO_3 (1,2). Roztwór nadaje się do oznaczania fosforanów, lecz dobrze jest pozostawić go jeszcze na kilka dni dla opadnięcia resztek osadu.

2) Resztki roztworów [4] zawierających Mo sączy się przez watę szklaną i strąca Mo za pomocą $(NH_4)_2HPO_4$. Gdy zbierze się dostateczną ilość osadu, przemywa się go gorącą wodą i suszy. 510 g suchego osadu rozpuszcza się w 620 ml NH_4OH (0,90) i 380 ml wody, dodaje roztwór 85 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 200 ml wody i po upływie 2—3 godz bada na obecność fosforanów. W tym celu do kilku ml klarownej cieczy dodaje się podwójną objętość HNO_3 (1 : 2,5). Gdy strąci się osad, do całej cieczy dodaje się jeszcze nieco azotanu magnezowego.

Po strąceniu fosforanów odsącza się osad, a przesącz rozcieńcza wodą do 2 l. Następnie 2 l stęż. HNO_3 rozcieńcza się wodą do objętości 4668 ml i po ochłodzeniu do tego roztworu powoli wlewa (w ciągu godziny) — stale przy tym mieszając — otrzymamy roztwór molibdenianu amonowego. Po kilku dniach do przesączonego roztworu dodaje się jeszcze 320 ml stęż. HNO_3. Otrzymany roztwór nadaje się do oznaczania fosforanów.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. Roztwór 10 g preparatu w 100 ml wody sączy się, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Pozostałości powinno być mniej niż 1 mg.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 45; p. też Supniewski, str. 733.
[2] A. Travers i L. Malaprade: *Bull. soc. chim. France* [4] 39, 1558 (1926).
[3] P. Dickens: *Stahl u. Eisen* 58, 1403 (1938).
[4] P. Rudnick i R. D. Cooke: *Ind. Eng. Chem.* 9, 109 (1917); ref. *Chem. Zentr.* 1918 I, 265. Inna metoda p. S. Malovan: *Chem. Ztg.* 42, 410, (1918).

2. Chlorki. Roztwór 2 g preparatu w 10 ml wody mieszając stopniowo wlewa się do 10 ml 9,0-proc. HNO_3 i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w mieszaninie 10 ml roztworu wzorcowego, zawierającego $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-, i 10 ml HNO_3 po dodaniu 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

3. Siarczany. Roztwór 1 g preparatu w 10 ml wody po dodaniu 4 ml 9,0-proc. HNO_3 odparowuje się na elektrycznej łaźni wodnej do sucha. Pozostałość ogrzewa się na łaźni wodnej przez 15 min z 15 ml wody i 5 ml HNO_3, roztwór chłodzi, rozcieńcza do 40 ml i sączy. 20 ml przesączu odparowuje się do sucha, osad suszy przez 15 min w temp. 105 °C, rozpuszcza w 0,5 ml 24,8-proc. HCl i 20 ml wody, sączy (jeśli trzeba), dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze od zmętnienia pojawiającego się (po godzinie) w 20 ml wody zawierającej $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} po dodaniu 0,5 ml HCl i 2,5 ml $BaCl_2$.

4. Fosforany. W roztworze 5 g preparatu w 13 ml wody rozpuszcza się 8 g NH_4NO_3 i roztwór zaraz wlewa do 27 ml 9,0-proc. HNO_3. Roztwór powinien być klarowny i w ciągu 3 godz nie powinien pojawić się osad.

5. Azotany. Do roztworu 1,25 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml roztworu indyga (str. 33), 10 ml stęż. H_2SO_4 i miesza się. Niebieskie zabarwienie cieczy nie powinno zniknąć w ciągu 5 min.

6. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 2,5 ml 15,3-proc. NaOH i 10 ml wody, ogrzewa do zaniku zapachu NH_3, chłodzi, rozcieńcza do 15 ml, sączy w razie potrzeby i dodaje 0,3 ml roztworu 5 g Na_2S w mieszaninie 10 ml wody i 30 ml gliceryny. Zabarwienie, od razu obserwowane, może być maksymalnie słabożółtawe, lecz nie ciemniejsze niż w 12,5 ml wody zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} po dodaniu NaOH i Na_2S.

Amonowy molibdenianofosforan

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 3H_2O$$
$$(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot 3H_2O$$

(Cztero-trójmolibdeniano-fosforan amonowy, 12-molibdeniano-fosforan amonowy, dawniej fosforomolibdenian amonowy)

Ammonium phosphomolybdaenicum — Фосфорномолибденовокислый аммоний — Ammonium phosphomolybdate, ammonium dodeca-molybdophosphate — Ammoniumphosphormolybdat, Ammonium-12-molybdänsäurephosphat

C. cz. 1930,39

Własności

Żółty, ciężki proszek krystaliczny, nierozp. w wodzie i kwasie azotowym, rozp. w roztworach wodorotlenków metali alkalicznych i amoniaku.

Wymagania techniczne wg ZN-57/MPCh/F-671

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	2) metale strącalne H_2S w środowisku alkalicznym (Fe)	0,002	0,005
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w NH_4OH	0,01	0,02			

Otrzymywanie [1]

50 g Na_2HPO_4 rozpuszcza się w 300 ml HNO_3 (1,48) i 300 ml wody. Do zimnego roztworu wlewa się cienkim strumieniem, mieszając przy tym, klarowny roztwór 200 g molibdenianu amonowego w możliwie małej ilości wody. Wydziela się żółty osad, który przemywa się gorącą wodą zakwaszoną kilku kroplami stężonego HNO_3 [2].

Amonowy mrówczan

$HCOONH_4$

Ammonium formicicum — Муравьинокислый аммоний, формиат аммония — Ammonium formate — Ammoniumformiat

C. cz. 63,06

Własności

Bezbarwne, rozpływające się kryształy o gęstości 1,28 (25 °C). Tt. 117,3 °C. Pod zmniejszonym ciśn. (8—20 mm Hg) i w temp. 88—101 °C można je sublimować bez rozkładu. W wodzie dobrze rozp., gorzej w alkoholu i eterze. W 100 g wody rozpuszcza się 100 g NH_4HCOO w temp. —1 °C, a ok. 330 g w temp. 63,5 °C. Należy przechowywać w naczyniach szczelnie zamykanych.

Wymagania techniczne

	ZN-54/MPCh/05-278		B. D. H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość $HCOONH_4$ min., %	99,0	98,0	97
pH 5-proc. roztworu lub odczyn	wg przep.		6,3—6,8
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nielotne	0,02	0,05	0,02
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005
4) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0002
6) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005

Otrzymywanie

1) Do 90-proc. HCOOH wprowadza się [3] gazowy NH_3, przy czym pod koniec wprowadzania NH_3 podwyższa się temperaturę, aby zapobiec wydzielaniu się kwaśnej soli ($NH_4HCOO \cdot HCOOH$). Otrzymany produkt przekrystalizowuje się z bezw. alkoholu i suszy nad stęż. H_2SO_4.

[1] B. Grüttner i J. Jander, p. Brauer, tłum. ros., str. 784 lub t. II, str. 1499.

[2] Molibdenianofosforany o innym składzie p. Gmelin, Nr systematyczny **53** (Molybdän), str. **353** i nast.

[3] J. Kendall i H. Adler: *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1473 (1921).

2) Silny strumień [1] suchego NH_3 przepuszcza się przez eterowy roztwór bezw. HCOOH i otrzymaną sól przekrystalizowuje z alkoholu etylowego.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $HCOONH_4$. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 10 ml obojętnego roztworu formaliny i miareczkuje 1 n NaOH wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,06306 g $HCOONH_4$.

2. Substancje nielotne. 5 g preparatu ogrzewa się do temp. ok. 300 °C, aż substancja ulotni się, dodaje 1 kroplę H_2SO_4 i osad słabo praży. Nie powinno pozostać więcej niż 1 mg osadu.

3. Chlorki. 5 g preparatu rozpuszcza się w 35 ml wody, dodaje 15 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Po 5 min opalescencja nie powinna być większa niż w kontrolnej próbie, do której użyto 0,1 mg Cl^-.

4. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,2 ml 1 n Na_2CO_3, odparowuje do sucha i łagodnie praży (tak, aby nie wprowadzić siarki do osadu). Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody i 5 ml 6-proc. H_2O_2, gotuje, chłodzi, dodaje 5 ml 1 n HCl i sączy. Do przesączu dodaje się 30 ml wody i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno się zaobserwować ani zmętnienia, ani osadu.

5. Żelazo. Próbę wykonuje się tak samo jak w przypadku badania NH_4Br z tym, że bierze się 2 g preparatu do badania.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 12 g preparatu w 30 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i 1 ml 1,5 m KCN, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 krople 0,5 m Na_2S. Brunatne zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w przypadku, gdy doda się 2 krople roztworu Na_2S do 50 ml roztworu wodnego zawierającego 2 g preparatu, 5 ml 5 n NH_4OH, 1 ml 1,5 m KCN i 0,02 mg Pb^{2+}.

7. Roztwór. Roztwór 50 g preparatu w 500 ml wody powinien być bezbarwny i klarowny.

Amonowy nadchloran

NH_4ClO_4

Ammonium perchloricum — Хлорнокислый аммоний, перхлорат аммония — Ammonium perchlorate — Ammoniumperchlorat

C. cz. 117,49

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 1,952 (25 °C). Czyste preparaty ogrzewane zaczynają rozkładać się powyżej temp. 130 °C, lecz dopiero w znacznie wyższych temperaturach rozkład jest szybszy. W temp. 240 °C następuje przejście w inną odmianę krystalograficzną — w regularną. *Substancja ta jest wrażliwa na rozcieranie i uderzenia!*

NH_4ClO_4 rozpuszcza się dobrze w wodzie [2], słabo natomiast w alkoholu (2 g w 100 g alkoholu w temp. 25 °C).

[1] R. Escales i H. Koepke: *J. prakt. Chem.* [2] **87**, 258 (1913).
[2] Poradnik, str. 192.

Amonowy nadchloran

Wymagania techniczne

	WWT/POCh/Tow/37/63		BTY ИРЕА[1])	B. D. H.	Riedel de Haën (1961)
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.
Zawartość NH_4ClO_4 min., %	99,5	99,0	99,5	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005		0,005
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,002	0,01	0,0005
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,005	0,02	0,005
4) chlorany (ClO_3)	wg przep.				0,005
5) wolny kwas ($HClO_4$)	0,05	0,1			
6) wolna zasada (KOH)	0,03	0,06			
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0005
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005
9) wapń (Ca)	0,0025	0,005	0,003		0,002
10) pozostałość po prażeniu (siarczany)	0,02	0,04		0,05	0,02

Otrzymywanie

1) Przez zobojętnianie $HClO_4$ amoniakiem [2]). Do 30-proc. $HClO_4$ (cz. d. a.) powoli, stopniowo wlewa się NH_4OH (0,91; cz. d. a.) do odczynu słabo zasadowego wobec lakmusu. Roztwór ogrzewa się do wrzenia, chłodzi i sączy, a przesącz odparowuje się na łaźni wodnej prawie do sucha. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, wyciska bibułą i suszy w temp. 110 °C.

2) Do roztworu $(NH_4)_2CO_3$ dodaje się [3]) równoważną ilość roztworu $HClO_4$, wydzielony osad NH_4ClO_4 przekrystalizowuje się z wody i suszy nad P_2O_5 w temp. 110 °C do stałego ciężaru.

Badanie czystości (wg E. Mercka) [4])

1. Zawartość NH_4ClO_4. 1 g preparatu i 5 g sproszkowanego $NaNO_2$ (wolnego od chlorków) ogrzewa się w niklowym tyglu do stopienia się i w tym stanie utrzymuje masę przez 1/2 godz. Po ochłodzeniu stop rozpuszcza się w wodzie i roztwór w kolbie miarowej rozcieńcza do 500 ml. 100 ml tego roztworu, po dodaniu 20 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 20 ml 9-proc. HNO_3, ogrzewa się na łaźni wodnej, aż przestaną wydzielać się czerwonobrunatne dymy. Następnie dodaje się 5 ml nasyconego na zimno roztworu $NH_4Fe(SO_4)_2$ i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n $NH_4SCN = 0{,}01175$ g NH_4ClO_4.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Pozostałości może być maksymalnie 1 mg.

3. Substancje nielotne. 5 g preparatu ogrzewa się na łaźni piaskowej z 2 ml stęż. H_2SO_4 do zaniku dymów H_2SO_4. Po wyprażeniu do stałego ciężaru powinno pozostać mniej niż 1 mg osadu.

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 62.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 62, p. też H. H. Willard i J. F. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 288 (1923).

[3]) A. Unmack, E. Bullock, D. M. Murray-Rust i H. Hartley: *Proc. Roy. Soc.* (London) A **132**, 429 (1931).

[4]) Wymagania techniczne jak w WWT/POCh/Tow/37/63. W katalogu Mercka (z 1962 r.) tego preparatu nie ma.

4. Wolny kwas lub zasada. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 2 krople oranżu metylowego. Do zmiany barwy powinno się zużyć mniej niż 0,05 ml 0,1 n HCl lub 0,1 n KOH.

5. Chlorany. Preparat zwilżony stęż. H_2SO_4 nie powinien się zmienić.

6. Chlorki. Do 1 g preparatu w 15 ml wody dodaje się 5 ml 9,0-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Roztwór powinien być mniej mętny niż roztwór kontrolny zawierający $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

7. Siarczany. Do roztworu 1 g preparatu w 5 ml wody dodaje się 0,2 g bezw. Na_2CO_3, odparowuje do sucha na elektrycznej łaźni wodnej, osad ogrzewa w elektrycznym piecu i rozpuszcza w 15 ml wody. Sączy się, dodaje 0,2 ml 24,8-proc. HCl, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie, obserwowane po 1 godz, powinno być mniejsze niż w roztworze kontrolnym zawierającym $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

8. Wapń. Do roztworu 1 g preparatu w 5 ml wody dodaje się 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $2,5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

9. Metale ciężkie. Roztwór 1 g preparatu w 10 ml wody zakwasza się 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

10. Żelazo. Do roztworu 2 g preparatu w 20 ml wody daje się 2 ml 9,0-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

Amonowy nadsiarczan

$(NH_4)_2S_2O_8$

(Nadsiarczan amonowy, nadtlenodwusiarczan amonowy)

Ammonium persulfuricum — Надсернокислый аммоний, персульфат аммония — Ammonium persulphate (persulfate) — Ammoniumpersulfat, überschwefelsaures Ammonium, Ammonium peroxydisulfat

C. cz. 228,20

Własności

Bezbarwne, czasem lekko zielonkawe, blaszkowate, jednoskośne kryształy o gęstości 1,982 (20 °C). W stanie suchym są trwałe, lecz ogrzane do temp. 60 °C zaczynają się już rozkładać na O_2 (i częściowo O_3) i $(NH_4)_2S_2O_7$. W temp. powyżej 80 °C rozkład jest już szybki, a w temp. 160—180 °C następuje *wybuch.* W obecności wilgoci już w temp. pokojowej rozkładają się na O_2 i NH_4HSO_4. Z tego względu roztwory wodne tej substancji są nietrwałe. Dodanie siarczanów metali alkalicznych lub glinu opóźnia rozkład, lecz po ogrzaniu mimo to następuje rozkład.

Substancja ta jest silnym utleniaczem. W wodzie dobrze rozpuszcza się: w 100 g wody rozpuszcza się 58,2 g soli w temp. 0 °C, a 74,8 g w temp.

15,5 °C. Dodanie NH_4HSO_4 zmniejsza rozpuszczalność, co wykorzystuje się w preparatyce.

Przechowuje się w suchym i chłodnym miejscu zabezpieczając przed zetknięciem się z substancjami organicznymi.

Wymagania techniczne

	RN-58/MPCh/-1301		GOST 3766-47		B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $(NH_4)_2S_2O_8$ min., %	98	85	85	75	98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,02		0,02
2) substancje nielotne	0,05	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05[1]
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,005	0,002	0,005	0,001	0,0005
4) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,0025
5) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,001
6) mangan (Mn)	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001
7) substancje redukujące $KMnO_4$	wg. przep.[2]					wg przep.

Otrzymywanie

1) Przez anodowe[3] utlenianie nasyconego roztworu $(NH_4)_2SO_4$

$$2\,(NH_4)_2SO_4 - 2\,e = (NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NH_4^+$$

Do zlewki o poj. 500 ml wstawia się cylinder z porowatej glinki o wysokości zlewki, lecz o poj. 130—150 ml. Cylinder otacza się wężownicą z rurki ołowianej służącą równocześnie za katodę i za chłodnicę. Wewnątrz cylindra umieszcza się anodę w postaci spirali z drutu platynowego o grubości 0,05 mm. Spiralę należy uprzednio wyżarzyć. Ciecz katodową stanowi H_2SO_4 (1 cz. wag. stęż. H_2SO_4: 1 cz. wag. wody), a ciecz anodową — nasycony w temp. 10 °C roztwór $(NH_4)_2SO_4$ (76,3 g tej soli wolnej od żelaza na 100 g wody).

Przepuszcza się zimną wodę przez chłodnicę i włącza prąd elektryczny, stosując napięcie 12—14 V i natężenie 2,5 A. W czasie elektrolizy utrzymuje się temperaturę w granicach 15—20 °C. Na anodzie wydziela się nieco O_2 i wyczuwa ozon. Po 4—6 godz pojawiają się w cylindrze białe kryształy $(NH_4)_2S_2O_8$. Elektrolizuje się jeszcze przez pewien czas, po czym odsącza się wydzielone kryształy (na sączku szklanym) i wyciska na porowatym talerzu glinianym. Ponieważ zawierają one jeszcze kilka procent siarczanów, przekrystalizowuje się je rozpuszczając w możliwie małej ilości wody o temp. 40 °C, sączy i następnie szybko chłodzi na lodzie. Wydzielone kryształy, wolne od siarczanów, suszy się na talerzu glinianym, a w końcu w eksykatorze. Otrzymuje się (po 10 godz elektrolizy) 33 g soli.

---

[1] Jako siarczany.

[2] 10 g preparatu rozpuszcza się w 90 ml wody, dodaje 10 ml H_2SO_4 (1,11) i kroplę 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno utrzymać się w ciągu 30 min.

[3] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 354.

Do anodowego ługu pokrystalicznego, nasyconego $(NH_4)_2S_2O_8$, można dodać $(NH_4)_2SO_4$ i dalej prowadzić elektrolizę. Ponieważ roztwór katodowy stopniowo zobojętnia się [1], sprawdza się jego kwasowość za pomocą papierka Kongo i w razie potrzeby dodaje H_2SO_4. Po 3—4 godz otrzymuje się jeszcze 20—40 g preparatu.

2) Prostszą aparaturę stosują Angiełow i Kariakin [2]. Do słoja poj. 2 l o ϕ 15—20 cm, chłodzonego z zewnątrz lodem, wlewa się 1700 ml nasyconego roztworu $(NH_4)_2SO_4$ (cz. d. a.) i 5 ml H_2SO_4 (1,84; cz. d. a.) Elektrody z drutu platynowego, grubości 0,75 mm (anoda 15 cm, katoda 7 cm), oddalone są od siebie o 100 mm. Napięcie prądu wynosi 10—11 V, natężenie 6—7 A, temperatura nie powinna przekraczać 25—27 °C. Sprawdza się odczyn roztworu i co pewien czas dodaje nasyc. roztworu $(NH_4)_2SO_4$. Co 3—4 godz wyłącza się prąd, oczyszcza elektrody i usuwa warstewkę brudu z roztworu. Po 24 godz dodaje się 90 g sproszkowanego $(NH_4)_2SO_4$ i jeszcze przez 60—70 godz elektrolizuje. Ze względu na większe natężenie prądu i dłuższy czas elektrolizy otrzymuje się więcej preparatu. Kryształy odsącza się, a do przesączu dodaje $(NH_4)_2SO_4$ i H_2SO_4 i elektrolizuje. Otrzymuje się 350—400 g preparatu, który oczyszcza się jak wyżej. Preparatu cz. d. a. otrzymuje się ok. 240 g (35%). Pozostały po oddzieleniu oczyszczonych kryształów ług pokrystaliczny może służyć do oczyszczania dalszych porcji preparatu.

3) Inna metoda [3] polega na wprowadzaniu suchego NH_3 do eterowego lub alkoholowego roztworu $H_2S_2O_8$.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $(NH_4)_2S_2O_8$. 1 g preparatu rozpuszcza się w roztworze 5 g KJ w 50 ml wody, dodaje 10 ml H_2SO_4 (1,112), kolbę zamyka i trzyma co najmniej przez 3 godz w ciemnym miejscu wstrząsając nią co pewien czas. Następnie roztwór rozcieńcza się wodą do 100 ml, miesza i 50 ml roztworu miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}01141$ g $(NH_4)_2S_2O_8$.

2. Substancje nierozp. Roztwór 5 g preparatu w 100 ml wody sączy się, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Powinno go pozostać mniej niż 1 mg.

3. Substancje nielotne. Z 3 g preparatu po odparowaniu z 1 ml stęż. H_2SO_4 i wyprażeniu nie powinno pozostać więcej niż 1,5 mg osadu.

4. Chlorki. 1 g preparatu miesza się z 1 g bezw. Na_2CO_3, dodaje 5 ml wody, odparowuje do sucha, praży przez 5 min, rozpuszcza w 10 ml wody, zobojętnia i ogrzewa do wrzenia w celu usunięcia CO_2. Po oziębieniu rozcieńcza się do 15 ml, dodaje 1 ml 9,0-proc. HNO_3 oraz 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ i wstrząsa. Zmętnienie powinno być słabsze niż w roztworze, do którego wzięto $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^- i z którym postępowano jak z preparatem.

5. Metale ciężkie. 3 g preparatu ostrożnie ogrzewa się (praży), osad odparowuje z 1 ml 24,8-proc. HCl i 0,5 ml 9,0-proc. HNO_3 na łaźni wodnej do sucha, rozpuszcza w 29,5 ml wody i 0,5 ml HCl; jeśli potrzeba, sączy. Służy także do próby 6. 10 ml przesączu zobojętnia się 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w roztworze kontrolnym zawierającym $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

[1] Przenikają bowiem jony NH_4.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 47.
[3] J. D'Ans i W. Friederich: Z. *anorg. Chem.* **73**, 352 (1912).

6. *Żelazo.* 10 ml przesączu z próby 5 rozcieńcza się 10 ml wody i dodaje 1 ml 9,0-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

7. *Mangan.* 10 g preparatu ostrożnie ogrzewa się (praży), osad zwilża 1 ml HCl (1,19), odparowuje do sucha, rozpuszcza w 1 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa na łaźni piaskowej, aż znikną białe dymy. Chłodzi się, rozpuszcza w 20 ml wody, ogrzewa na łaźni wodnej do temp. 80—85 °C, dodaje 1 g $NaBiO_3$, trzyma jeszcze przez 5 min na łaźni, chłodzi do temp. pokojowej i sączy przez watę szklaną lub szklany sączek. Czerwone zabarwienie przesączu powinno być słabsze niż w próbie, do której wzięto $1 \cdot 10^{-5}$ g Mn^{2+} i postępowano jak z preparatem.

8. *Substancje redukujące $KMnO_4$.* Do roztworu 10 g preparatu w 90 ml wody dodaje się 10 ml 16,0-proc. H_2SO_4 i 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać w ciągu 30 min.

Amonowy octan

NH_4CH_3COO

Ammonium aceticum — Уксуснокислый аммоний, ацетат аммония — Ammonium acetate — Ammoniumacetat, essigsaures Ammonium

C. cz. 77,08

Własności

Bezbarwne, silnie higroskopijne i rozpływające się kryształy lub biała masa krystaliczna o gęstości 1,171 (25 °C) i słabym zapachu kwasu octowego. Substancja ta topi się w temp. 112,5—114 °C. Ogrzewana początkowo traci NH_3 i tworzy $NH_4CH_3COO \cdot CH_3COOH$. Ogrzewana powyżej temp. 160 °C przechodzi w acetamid $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$. W wodzie dobrze rozp. (w 100 g wody rozpuszcza się 148 g soli w temp. 4 °C), dobrze rozpuszcza się także w alkoholu, słabo zaś w acetonie.

Gęstości roztworów wodnych[1] w zależności od stężenia są następujące:

% wag.	d^{16}	% wag.	d^{16}	% wag.	d^{16}
4	1,009	16	1,033	36	1,070
6	1,013	18	1,037	40	1,076
8	1,017	20	1,041	44	1,082
10	1,021	24	1,049	48	1,088
12	1,025	28	1,057	52	1,094
14	1,029	32	1,064		

Preparat ten należy przechowywać w zimnym miejscu w naczyniu szczelnie zamkniętym.

[1] Wg H. Hagera, przeliczone w Landolt-Börnstein: Physikalisch Chemische Tabellen, 5 wyd., t. I, str. 390—391.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-62/C-80007		GOST 3117-51		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz	AnalaR	zur Anal.
Zawartość NH_4CH_3COO min., %	97—100	97—102	98	97	96	
pH 5-proc. roztworu	6,7—7,3	nie norm.			6,7—7,3	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,0025	0,01	0,005	0,01		0,0025
2) pozostałość po prażeniu (siarczany)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,01	0,01
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
4) siarczany (SO_4)	0,001	0,005	0,002	0,005	0,005	0,001
5) azotany (NO_3)	0,0015	nie norm.			0,002	0,0015
6) fosforany (PO_4)	0,0005	nie norm.				0,0005
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0003	0,001	0,0002	0,0005
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0002	0,0005
9) wapń (Ca)	0,001	nie norm.				0,001
10) magnez (Mg)	0,0002	nie norm.				0,0002
11) glin (Al)	0,0005	nie norm.				0,0005
12) substancje redukujące $KMnO_4$	wg przep.[1])	nie norm.	wg przep.[1])			0,05

Otrzymywanie

Preparatu tego nie można otrzymać przez odparowywanie roztworu wodnego NH_4CH_3COO, gdyż w czasie odparowywania uchodzi NH_3 i tworzy się sól kwaśna $NH_4CH_3COO \cdot CH_3COOH$ (tt. 64 °C).

1) Do chłodzonej [2]) wodą kolby wlewa się bezw. kwas octowy, otrzymany przez zmieszanie lod. kwasu octowego z bezwodnikiem octowym. Kolbę zamyka się korkiem z dwoma rurkami, z których jedna służy do wprowadzania suchego NH_3, a druga, zabezpieczona rurką z wapnem sodowanym, jest rurką bezpieczeństwa. NH_3 wprowadza się powoli. Gdy zawartość kolby skrzepnie, topi się ją stawiając kolbę na łaźni wodnej i dalej wprowadza NH_3, jak długo jest on pochłaniany. Ciekły produkt przelewa się do słoja i szczelnie zamyka.

2) Do lod. kwasu octowego [3]), utrzymywanego w temp. 40—50 °C, powoli wprowadza się — mieszając przy tym — stały $(NH_4)_2CO_3$ aż pobrana próbka będzie mieć odczyn zasadowy. Masę pozostawia się w eksykatorze próżniowym do skrzepnięcia i suszy na porowatych talerzach glinianych.

3) Preparat ten otrzymywano także przez wprowadzanie suchego NH_3

[1]) 200 ml wody ogrzewa się do wrzenia w kolbie zamkniętej korkiem z *wentylem Bunsena* i po dodaniu 0,2 ml 0,1 n $KMnO_4$ utrzymuje w stanie wrzenia jeszcze przez 5 min. W tym czasie różowe zabarwienie i klarowność wody nie powinny się zmienić. Następnie dodaje się 2 g badanego preparatu i roztwór gotuje przez 5 min. Zabarwienie nie powinno się zmienić.

[2]) Supniewski, str. 246.

[3]) R. Escales i H. Koepke: *J. prakt. Chem.* [2] 87, 259 (1913).

do roztworu bezwodnego, lod. kwasu octowego w eterze [1], CCl_4 lub benzenie [2].

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 40 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Powinno go być mniej niż 1 mg.

2. Substancje nielotne. 10 g preparatu ogrzewa się z 1 ml stęż. H_2SO_4 w platynowym tyglu na łaźni piaskowej. Ewentualny osad praży się do stałego ciężaru. Może go być maks. 1 mg. Zachowuje się do prób 10 i 11.

3. Chlorki. Do 2 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml 9-proc. HNO_3 i 1* ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

4. Siarczany. 50 g preparatu odparowuje się z 25 ml wody i 0,5 g bezw. Na_2CO_3, do pozostałości dodaje 2 ml 24,8-proc. HCl, odparowuje do sucha, spopiela, ogrzewa do początku topienia, ponownie odparowuje z 2 ml 30-proc. H_2O_2 do sucha, chłodzi i rozpuszcza w 40 ml wody. Roztwór zobojętnia się, sączy, dodaje 0,3 ml 24,8-proc. HCl, ogrzewa do wrzenia, dodaje 5 ml gorącego 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Odsączony osad przemywa się gorącą wodą do ujemnej reakcji na Cl^-, suszy, spopiela i praży do stałego ciężaru. Powinno go być mniej niż 1,2 mg.

5. Azotany. 1,3 g preparatu miesza się w szklanej parownicy z 5 ml siarczanu dwufenyloaminy [3]. W ciągu 10 min nie powinno pojawić się niebieskie zabarwienie.

6. Fosforany. 10 g preparatu miesza się w platynowym tyglu z 0,5 g bezw. Na_2CO_3 i 5 ml wody, odparowuje do sucha i ogrzewa w elektrycznym piecu, aż prawie ustanie wydzielanie się gazu ze stopu. Ogrzewając rozpuszcza się stop w 10 ml wody, dodaje 1 ml perhydrolu, odparowuje do sucha, rozpuszcza w 20 ml wody i sączy, przemywa tygiel i sączek kilka razy, aż woda będzie alkaliczna, przesącz i wody z przemywania odparowuje do sucha. Osad po oziębieniu rozpuszcza się w 15 ml wody, zobojętnia 9-proc. HNO_3, dodaje 1 ml HNO_3, usuwa CO_2 przez ogrzanie do wrzenia, chłodzi i rozcieńcza wodą do 20 ml. Dodaje się 5 ml molibdenianu amonu (str. 4) i ogrzewa 4 godz na łaźni w temp. 40—45 °C. Osad odsącza się i przemywa na sączku. Dla porównania $5 \cdot 10^{-5}$ PO_4^{3-}, 0,5 g bezw. Na_2CO_3 i 1 ml perhydrolu odparowuje się do sucha, osad po ochłodzeniu rozpuszcza w 15 ml wody, zobojętnia, dodaje 1 ml HNO_3 i postępuje dalej jak poprzednio. Osadu powinno być więcej niż we właściwej próbie.

7. Metale ciężkie. 2 g preparatu w 10 ml wody zobojętnia się CH_3COOH, rozcieńcza wodą do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i nasyca H_2S. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

8. Żelazo. 1 g preparatu i 0,5 g Na_2SO_3 rozpuszcza się w 10 ml wody, zakwasza 0,5 ml 24,8-proc. HCl, mocno wstrząsa, dodaje 0,25 ml roztworu dwupirydylu [4], znowu wstrząsa i pozostawia na 15 min. Różowe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie, do której użyto $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+} zamiast preparatu.

9. Glin. 2 g preparatu ogrzewa się w porcelanowym tyglu na łaźni piaskowej, pozostałość rozpuszcza się w 0,2 ml 24,8-proc. HCl i 5 ml wody, rozcieńcza wodą

---

[1] W. Biltz i G. Balz: *Z. Chem.* **170**, 337 (1928).

[2] A. Michael i H. Hilbert: *Ber.* 40, 4387 (1907); Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 392.

[3] Do 0,085 g dwufenyloaminy wlewa się 190 ml mieszaniny złożonej z 1 cz. stęż. H_2SO_4 i 3 cz. wody, mieszając dodaje stęż. H_2SO_4 do rozpuszczenia się, chłodzi i rozcieńcza stęż. H_2SO_4 do 500 ml.

[4] 0,5 g 2,2'-dwupirydylu rozpuszcza się w 10 ml alkoholu.

do 10 ml, dodaje 1 g $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ i 0,05 ml roztworu moryny [1]), wstrząsa i pozostawia na 10 min. Zielonożółta fluorescencja powinna być słabsza niż 10 ml roztworu zawierającego $1 \cdot 10^{-5}$ g Al^{3+} po dodaniu HCl, $NaCH_3COO$ i moryny.

10. Wapń. Pozostałość z próby 2 rozpuszcza się w 1 ml 24,8-proc. HCl i 9 ml wody (roztwór R). 5 ml roztworu R zobojętnia się, rozcieńcza do 10 ml, dodaje 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, ogrzewa do wrzenia, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w kontrolnej próbie do której wzięto $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

11. Magnez. 5 ml roztworu R (p. próba 10) zobojętnia się i rozcieńcza do 10 ml. Dodaje się 1 ml 33-proc. NaOH i 0,2 ml 0,1-proc. żółcieni tytanowej. Czerwone zabarwienie, obserwowane po 10 min powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Mg^{2+}.

12. Substancje redukujące $KMnO_4$. Do 200 ml wody ogrzanej do wrzenia dodaje się 0,2 ml 0,1 n $KMnO_4$ i dalej ogrzewa przez 5 min. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać i ciecz powinna być klarowna (próba na czystość wody). Dodaje się 2 g preparatu i ogrzewa przez 5 min do wrzenia. Ciecz nie powinna się odbarwić. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}0046$ g HCOOH.

Amonowy podfosforyn

$NH_4H_2PO_2$

Ammonium hypophosphorosum — Гипофосфит аммония, фосфорноватистокислый аммоний — Ammonium hypophosphite — Ammoniumhypophosphit, unterphosphoriges Ammonium

C. cz. 83,03

Własności

Duże, bezbarwne, higroskopijne i rozpływające się kryształy lub białe granulki o gęstości 2,515 (20 °C). Ogrzewane do temp. 100 °C nie zmieniają się jeszcze, lecz silniej ogrzane (240 °C) rozkładają się, przy czym tworzy się fosforowodór, który zapala się samorzutnie. W wodzie i w alkoholu dobrze rozp.: 1 g preparatu rozpuszcza się w ok. 1 ml wody zimnej, a w 0,2 ml wrzącej oraz w 20 ml zimnego alkoholu; we wrzącym alkoholu rozpuszcza się obficie. $NH_4H_2PO_2$ nie rozpuszcza się w acetonie. Roztwory wodne są praktycznie obojętne.

Wymagania techniczne

Wg katalogu Sojuzchimexportu (TY MXП 4056-53) preparat cz. powinien zawierać co najmniej 96% $NH_4H_2PO_2$, a z zanieczyszczeń: substancji nierozp. maks. 0,01%, fosforynów ($NH_4H_2PO_3$) maks. 0,8%, wapnia (Ca) maks. 0,2% i siarczanów (SO_4) maks. 0,1%.

Otrzymywanie

Wolny kwas podfosforawy [2]) lub jego sól wapniową albo barową (p. otrzymywanie H_3PO_2) zadaje się nadmiarem $(NH_4)_2CO_3$, przesączony roztwór odparowuje do sucha i sól przekrystalizowuje z wody lub alkoholu.

[1]) Roztwór 1 g moryny w 50 ml metanolu.
[2]) A. Michaelis i K. v. Arend: *Lieb. Ann.* **314**, 265 (1901).

Amonowy rodanek (tiocyjanian)

NH_4SCN

(Rodanek albo tiocyjanian amonowy)

Ammonium sulphocyanatum, ammonium rhodanatum — Роданистый аммоний, роданид (тиоцианат) аммония — Ammonium thiocyanate (sulphocyanate, sulphocyanide, rhodanide) — Ammoniumrhodanid -sulfocyanat, -thiocyanat), Rhodammonium

C. cz. 76,12

Własności

Bezbarwne, błyszczące, jednoskośne kryształy o gęstości 1,305 (20 °C), rozpływające się na powietrzu. W temp. 90 °C przechodzą w odmianę rombową, topią się w temp. 149,7 °C, lecz już poniżej tej temp. przy ostrożnym, powolnym ogrzewaniu przechodzą częściowo w tiomocznik $CS(NH_2)_2$. Rozkład następuje powyżej 180 °C. Na świetle zabarwiają się na czerwono, podobnie jak i stęż. roztwory tej soli, lecz tylko w razie obecności śladów żelaza.

Rozpuszczanie się tej soli w wodzie [1] związane jest z pochłanianiem dużej ilości ciepła. Sól ta rozpuszcza się także w alkoholu metylowym i etylowym, acetonie, skroplonym NH_3 i SO_2, lecz prawie nie rozpuszcza się w chloroformie.

Wymagania techniczne

	WWT (1962)		GOST 3768-47			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość NH_4SCN min., %	99,0	98,0	98	98	98	98	
pH 5-proc. roztworu						4,8—5,8	
Największa ilość zanieczyszczeń,%:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02		0,005
2) substancje nierozp. w alkoholu	wg przep.						wg przep.
3) pozostałość po prażeniu (siarczany)	0,02	0,05	0,01	0,02	0,05	0,06	0,04
4) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,002	0,005	0,02	0,005	0,005
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,005	0,02	0,04	0,01	0,0025
6) siarczki (S)	0,001					0,001	0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,0004	0,0005
8) żelazo (Fe)	0,0001	0,0005	0,0001	0,0004	0,0008	0,0001	0,0002
9) substancje zużywające J_2	wg przep.					0,025	

Otrzymywanie

1) Przez działanie amoniaku na dwusiarczek węgla [2]

$$CS_2 + 3\,NH_3 = NH_4SCN + NH_4HS$$

600 g alkoholu miesza się z 800 g NH_4OH (0,91) i 350—400 g CS_2 i pozostawia na pewien czas często mieszając. Po kilku dniach, a przy przechowywaniu w ciepłym miejscu po 24 godz, reakcja dobiega końca. Powstałą, ciemnobrunatną ciecz *ostrożnie* odparowuje się (ostrożnie ze względu na CS_2!): uchodzi NH_3, CS_2 i pary alkoholu, a wydziela się S. Gdy ciecz odbarwi

[1] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 192; gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 146.

[2] Vanino, t. 1, str. 423.

się, sączy się ją na gorąco, przesącz chłodzi, odsącza kryształy NH_4SCN i przekrystalizowuje rozpuszczając je w gorącej wodzie.

2) W kolbie [1]) zaopatrzonej w korek, w którym osadzono mieszadło szklane i chłodnicę zwrotną, ogrzewa się na łaźni wodnej mieszaninę 110 g CS_2 i 330 ml 25-proc. NH_4OH, najwyżej do temp. 30 °C (należy pamiętać o tym, że CS_2 *b. łatwo zapala się*, nawet od ogrzanych przedmiotów, i że z powietrzem tworzy mieszaniny silnie wybuchające) i uruchamia mieszadło. Po kilku godzinach reakcja dobiega końca, co poznaje się po tym, że znika dolna warstwa cieczy. Ciecz przelewa się do parownicy i ogrzewa najpierw do temp. 50 °C, a następnie do 100 °C, aż przestaną się wydobywać pęcherzyki gazu. Roztwór sączy się gorący i przesącz odparowuje dopóty, dopóki z próbki cieczy wylanej na płytkę szklaną nie zaczną się obficie wydzielać kryształy (po oziębieniu się cieczy). Roztwór sączy się jeszcze na gorąco i chłodzi. Otrzymane kryształy oczyszcza się rozpuszczając je w 40 ml wody o temp. 70—80 °C, roztwór sączy, odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi. Kryształy odsącza się i suszy w ciepłym miejscu. Są one gatunku cz. d. a. Przez ponowną krystalizację można otrzymać preparat ch. cz.

3) Oczyszczanie produktu technicznego [1]). 270 g techn. produktu rozpuszcza się w 100 ml wody, ogrzewa do temp. 60 °C, dodaje 5—10 g BaS, 2 ml NH_4OH (0,91) i 10—25 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ w celu strącenia metali ciężkich i jonów SO_4. Gdy ciecz będzie klarowna, zlewa się ją znad osadu, dodaje 1 ml NH_4OH i 0,5 g węgla aktywowanego, odparowuje w temp. 60 °C do gęstości 1,15, sączy i mieszając przesącz chłodzi. Otrzymane kryształy, zawierające 95—97% NH_4SCN, odsącza się, rozpuszcza w 40 ml wody o temp. 60 °C i przeprowadza próby na obecność jonów SO_4 i baru. W razie potrzeby dodaje się potrzebną ilość $Ba(OH)_2$ lub $(NH_4)_2SO_4$, unikając nadmiaru odczynnika strącającego. Dodaje się 0,5 g węgla aktywowanego, sączy na gorąco i chłodzi. Odsączone kryształy przemywa się 2—3 ml wody i suszy w temp. 30—40 °C. Otrzymuje się ok. 40 g preparatu cz. d. a. Z ługu pokrystalicznego można jeszcze otrzymać pewną ilość preparatu.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancja nierozp. Osad po przesączeniu roztworu 20 g preparatu w 100 ml wody przemywa się i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Powinno go być mniej niż 1 mg.

2. Substancje nierozp. w alkoholu. Roztwór 1 g preparatu w 10 ml bezw. alkoholu powinien być klarowny.

3. Pozostałość po prażeniu. 1 ml stęż. H_2SO_4 odparowuje się z 5 g preparatu na łaźni piaskowej, a pozostałość praży do stałego ciężaru. Powinno jej być mniej niż 2 mg.

4. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu i 1 g bezw. Na_2CO_3 w 10 ml wody dodaje się *ostrożnie* (HCN!) porcjami po 5 ml 30-proc. H_2O_2, po ustaniu reakcji dodaje jeszcze 5 ml H_2O_2, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza w 10 ml wody i dodaje 6 ml 9-proc. HNO_3. Usuwa się CO_2 ogrzewając do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej. W tym celu odparowuje się do sucha 10 ml H_2O_2 z 1 g bezw. Na_2CO_3, dodaje $5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-, rozcieńcza do 10 ml wodą, dodaje 6 ml HNO_3, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

5. Siarczany. Do roztworu 1 g preparatu w 15 ml wody dodaje się 0,3 ml 24,8-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie obserwowane po 1 godz powinno być mniejsze niż w roztworze kontrolnym, do którego wzięto $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 49.

6. Metale ciężkie. Roztwór 3 g preparatu w 10 ml wody zakwasza się 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i nasyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $1,5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

7. Żelazo. 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,5 ml 32,5-proc. CH_3COOH i 0,5 g Na_2S, silnie wstrząsa, dodaje 0,25 ml roztworu dwupirydylu (str. 64), silnie wstrząsa i pozostawia na 10 min. Różowe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

8. Siarczki. Do roztworu 3 g preparatu w 25 ml wody dodaje się 20 ml 10-proc. NH_4OH, 3 ml 0,1 n $AgNO_3$ i ogrzewa przez 10 min na łaźni wodnej. Roztwór nie powinien ściemnieć.

Amonowy siarczan

$(NH_4)_2SO_4$

Ammonium sulfuricum — Сернокислый аммоний, сульфат аммония — Ammonium sulphate (albo sulfate) — Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammonium

C. cz. 132,14

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 1,77 (20 °C). Substancja ta ogrzewana na powietrzu trzeszczy i tracąc NH_3 przemienia się w NH_4HSO_4, a następnie topi się i w końcu całkowicie rozkłada. W wodzie dobrze rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się 70,6 g soli w temp. 0 °C, a 103,8 g w temp. 100 °C [1]. $(NH_4)_2SO_4$ nie rozpuszcza się w alkoholu.

Wymagania techniczne

	RN-59/MPCh/-1526[2]		PN-/C-80276[3]			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $(NH_4)_2SO_4$ min., %						99	
Zawartość NH_3 min., %	25,5	25	25	25	25		
pH 5-proc. roztworu lub odczyn			wg przep. [4]			$\geqslant 4,5$	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,005
2) substancje nielotne	0,01	0,06	0,005	0,02	0,06	0,02	0,01
3) wolny kwas (H_2SO_4)	0,01	0,02					0,005
4) chlorki (Cl)	0,0003	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,0003
5) azotany (NO_3)	0,001	0,003	0,001	0,002	0,005	0,002	0,001
6) fosforany (PO_4)	0,0005	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,0005
7) rodanki (SCN)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01		0,005
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0004	0,0005
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,0002	0,0005
10) wapń (Ca)	0,001	0,01					0,001
11) magnez (Mg)	0,0002	0,001					0,0002
12) arsen (As)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,0001	0,0005
13) wilgoć						0,4	

[1] Rozpuszczalność w innych temperaturach p. Poradnik, str. 199; gęstość roztworów $(NH_4)_2SO_4$ p. Poradnik, str. 145.

[2] Normę tę zgłoszono jako PN.

[3] Podobne są wymagania wg GOST 3769-60 z wyjątkiem 4 punktów: a) zawartość $(NH_4)_2SO_4$: 98%, 97% i 97%; b) zamiast odczynu zawartość NH_4HSO_4 : 0,012%, 0,02% i 0,08%; c) rodanki: 0,005%, 0,01% i 0,02%; d) substancje nielotne: 0,02%, 0,02% i 0,06%.

[4] 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 kroplę 0,2-proc. alkoholowego roztworu czerwieni metylowej. Do zmiany barwy czerwonej na żółtą powinno wystarczyć maks. 0,5 ml (względnie 1 lub 4 ml) 0,01 n NaOH.

Otrzymywanie

1) Przez zobojętnienie kwasu siarkowego amoniakiem [1]. Do 270 ml techn. NH_4OH (0,91), chłodzonego wodą lub lodem, wlewa się — mieszając przy tym — 850 ml 20-proc. H_2SO_4. Otrzymany roztwór powinien mieć odczyn zasadowy (wyraźnie pachnie NH_3) i dlatego w razie potrzeby dodajemy jeszcze nieco NH_4OH. Roztwór ogrzewa się do wrzenia, sączy i odparowuje do otrzymania gęstej papki, po czym chłodzi do temp. pokojowej. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa kilka razy zimną wodą i suszy w ciepłym miejscu.

2) Przez oczyszczanie produktu technicznego [1]. 150 g techn. $(NH_4)_2SO_4$ rozpuszcza się w 260 ml wody, ogrzewa do wrzenia i dodaje 1—2 g $(NH_4)_2S_2O_8$ i dalej gotuje przez kilka minut w celu utlenienia soli żelazawych. Sprawdza się, czy utlenienie jest całkowite (brak niebieskiego zabarwienia lub osadu po dodaniu $K_3Fe(CN)_6$ do przesączonej próbki roztworu) i w razie potrzeby powtarza się czynności związane z dodawaniem $(NH_4)_2S_2O_8$. Następnie dodaje się NH_4OH do odczynu silnie zasadowego, gotuje i sączy. Bezbarwny przesącz odparowuje się jak w metodzie 1.

Otrzymany preparat jest mniej czysty niż otrzymany w metodzie pierwszej i może zawierać do 0,2% Ca, który można usunąć szczawianem amonowym z roztworu zalkalizowanego węglanem amonowym.

Badanie czystości (wg **E.** Mercka)

1. Substancje nierozp., wolny kwas, chlorki. P. badanie NH_4NO_3.

2. Fosforany. P. badanie NH_4CH_3COO.

3. Rodanki. Bada się jak NH_4Cl z tym, że do rozpuszczenia bierze się 17 ml wody (a nie 20).

4. Substancje nielotne. 15 g preparatu ogrzewa się na łaźni piaskowej. Pozostałość praży się do stałego ciężaru. Powinno jej być mniej niż 1,5 mg. Zachowuje się do prób 8 i 9.

5. Azotany. Bada się jak molibdenian amonowy z tym, że do badania bierze się 2,5 g preparatu, a nie 1,25.

6. Metale ciężkie. Roztwór 2 g preparatu w 10 ml wody zakwasza się 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

7. Żelazo. 2 g preparatu ogrzewa się do ulotnienia się soli, pozostałość odparowuje do sucha z 2 ml 24,8-proc. HCl i 1 ml 9,0-proc. HNO_3, rozpuszcza w 1 ml HNO_3 i 19 ml wody oraz dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo, lecz zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+} zamiast preparatu.

8. Wapń. Pozostałość z próby 4 odparowuje się do sucha z 2 ml 24,8-proc. HCl, po czym rozpuszcza w 1 ml HCl i 14 ml wody (R). Roztwór służy także do próby 9. Do 5 ml tego roztworu dodaje się 5 ml wody, 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, ogrzewa do wrzenia, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

9. Magnez. Z 5 ml roztworu R z próby 8 postępuje się tak samo, jak przy badaniu NH_4CH_3COO.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 52; p. też Supniewski, str. 235.

10. Arsen. W aparacie Marsha wywiązuje się H_2 działając 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn. Po wlaniu roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody i po 1 godz pracy aparatu nie powinno być żadnego nalotu w rurce redukcyjnej.

Amonowy siarczan kwaśny

$(NH_4)HSO_4$

(Kwaśny siarczan amonowy, wodorosiarczan amonowy)

Ammonium bisulfuricum — Сернокислый кислый аммоний, бисульфат аммония — Ammonium bisulphate (bisulfate), acid ammonium sulphate, ammonium hydrogen sulphate — Ammoniumbisulfat, Ammoniumhydrogensulfat

C. cz. 115,11

Własności

Bezbarwne, rombowe, rozpływające się kryształy o gęstości 1,78 (20 °C), topniejące w temp. 147 °C, w wodzie dobrze rozp. (1 cz. na 1 cz. zimnej wody). nierozp. w alkoholu i czystym acetonie.

Wymagania techniczne

	ZN-58/MPCh/01-809[1]		B.D.H.	Riedel de Haën[2]	Rosin	GOST 9883-61	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	zur Anal.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość NH_4HSO_4 min., %	99—101	98—102	96—101		41,5—43,5[3]	99,0	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje w nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005	0,010	0,002	0,005
2) substancje nielotne	0,01	0,05	0,2	0,01	0,010	0,01	0,02
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,005	0,0005	0,0005	0,0005	0,001
4) fosforany (PO_4)	0,0005	0,002					
5) azotany (NO_3)	0,001	0,005		0,002	0,002	0,0005	0,002
6) rodanki (SCN)	0,005	0,01					
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,0005	0,0010	0,0005	0,001
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,002	0,0005	0,0005	0,0005	0,001
9) wapń (Ca)	0,001	0,005					
10) magnez (Mg)	0,0002	0,001					
11) arsen (As)	0,0005	0,001		0,0001	0,0003	0,0001	0,0005

Otrzymywanie[4]

Przez odparowywanie do sucha roztworu $(NH_4)_2SO_4$, do którego dodano równoważną ilość H_2SO_4, otrzymuje się preparat w postaci krystalicznej,

[1] Zgłoszona jako RN.
[2] Cennik z 1961 r.
[3] Jest to zawartość H_2SO_4.
[4] Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 293.

ziarnistej masy. Jeśli preparat ten zamierza otrzymać się przez krystalizację, wówczas należy przeprowadzać to w temp. wyższych od 30 °C, ponieważ w niższych temperaturach wydziela się obok NH_4HSO_4 również i $(NH_4)_2SO_4$. Podobnie gdy w temp. pokojowej strąca się NH_4HSO_4 z roztworu za pomocą alkoholu, otrzymuje się mieszaninę obu tych soli.

W celu oczyszczenia i osuszenia wydzielonych kryształów wyciska się je szybko między arkuszami bibuły i trzyma przez kilka dni na porowatych parownicach nad H_2SO_4. Ślady wilgoci i kwasu usuwa się przemywając bezw. eterem.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość NH_4HSO_4. 0,4 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje 2 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkuje 0,1 n NaOH do pojawienia się żółtego zabarwienia. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,011511 g NH_4HSO_4.

2. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej. Roztwór sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

3. Pozostałość po prażeniu. 10 g preparatu powoli praży się. Może pozostać najwyżej 1,0 mg osadu.

4. Chlorki. Do roztworu 2 g preparatu w 10 ml wody daje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w ślepej próbie, do której jednak dodano 0,01 mg Cl^-.

5. Azotany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 mg NaCl, 0,1 ml roztworu karminu indygowego (p. notka na str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

6. Arsen. Do próby bierze się 1 g preparatu. Zabarwienie papierka bromortęciowego powinno odpowiadać najwyżej 0,003 mg As (p. badanie metalicznego Zn).

7. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w 25 ml wody, roztwór zobojętnia rozcieńczonym NH_4OH i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

8. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ oraz 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której jednak dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Amonowy siarczek

$(NH_4)_2S$

Ammonium sulfuratum — Сернистый аммоний, сульфид аммония — Ammonium sulphide (cz. sulfide) — Ammoniumsulfid

C. cz. 68,14

Własności

Substancja krystaliczna, trwała tylko poniżej — 18 °C, rozkładająca się w wyższych temp. pod zwykłym ciśnieniem na NH_3 i NH_4HS. Otrzymuje się ją w małych ilościach i prawdopodobnie w niezbyt czystym stanie [1]. W handlu znajduje się tylko pod postacią roztworu wodnego. Roztwory te są bezbarwnymi cieczami zasadowymi, o zapachu NH_3 i H_2S, z których nawet po silnym oziębieniu nie wydzielają się kryształy $(NH_4)_2S$.

[1] P. np. L. Scheflan i C. R. Mac Crosky: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 197 (1932).

Na powietrzu roztwory te szybko zabarwiają się na żółto i zabarwienie to staje się z czasem coraz intensywniejsze, gdyż tworzą się wielosiarczki, tiosiarczany i siarczany. H_2S utlenia się bowiem do H_2O i S, a S reaguje z $(NH_4)_2S$ tworząc $(NH_4)_2S_x$, tiosiarczany zaś powstają w wyniku reakcji

$$6\,NH_4OH + 4\,S \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_3 + 3\,H_2O + 2(NH_4)_2S$$

Dlatego też roztwory $(NH_4)_2S$ należy przechowywać w butelkach szczelnie zamkniętych i napełnionych roztworem aż po korek.

Wymagania techniczne dla roztworów $(NH_4)_2S$

	GOST 3767-56	B.D.H.	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	AnalaR	An. reag.
Zawartość głównego składnika min., %	8,0[1])	10[2])	20,0—24,0[3])
Gęstość w temp. 20°C		1,00 g/ml	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nielotne	0,005	0,01	0,010
2) węglany (CO_2)	0,005	0,005 (CO_3)	0,005 (CO_3)
3) chlorki (Cl)	0,002		0,005
4) arsen (As)	wg przep.[4])		0,0001
5) antymon (Sb)			0,0005
6) cyna (Sn)			0,0005
7) wanad, wolfram, molibden			

Otrzymywanie[5]) roztworu $(NH_4)_2S$

W celu otrzymania roztworu $(NH_4)_2S$ o stężeniu nie większym niż 8%, dzieli się rozcieńczony 8-proc. roztwór NH_4OH na 2 części. Jedną z nich nasyca się siarkowodorem, a następnie obie części miesza ze sobą. Zachodzi reakcja: $NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O$.

Aby otrzymać roztwór bardziej stężony, postępuje się inaczej. Do stęż. NH_4OH wprowadza się obliczoną do wytworzenia $(NH_4)_2S$ ilość H_2S. Moment zobojętnienia ustala się pobierając co pewien czas próbki zobojętnianej cieczy i dodając do niej roztworu $CuSO_4$. Zawsze strąca się CuS, lecz gdy wprowadzi się za dużo H_2S, wówczas roztwór zawiera także NH_4HS i w próbce po odsączeniu CuS stwierdzi się obecność wolnego H_2SO_4 zgodnie z równaniem

$$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4HS = 2\,CuS + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

W tym przypadku do zobojętnianego roztworu należy dodać NH_4OH. Jeśli jednak przesącz po oddzieleniu CuS nie będzie kwaśny, ale osad zadany amoniakiem da niebieski przesącz, będzie to dowodem, że roztwór nie jest jeszcze całkowicie zobojętniony i zawiera nadmiar NH_4OH. W tym bowiem przypadku po dodaniu $CuSO_4$ do próbki roztworu obok CuS tworzy się $Cu(OH)_2$, który rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z utworzeniem ciemnoniebieskiego związku kompleksowego

[1]) Jako S, co odpowiada 17% $(NH_4)_2S$.
[2]) Jako H_2S, co odpowiada 100 g H_2S w 1 l roztworu.
[3]) Jako $(NH_4)_2S$.
[4]) Do 50 ml preparatu dodaje się HCl (1,12) do odczynu kwaśnego. Powstałe zmętnienie powinno mieć zabarwienie białe bez odcienia żółtawego, brunatnawego lub ciemnobrązowego.
[5]) Vanino, t. I, str. 418; Kariakin i Angiełow, str. 50.

$$2\,CuSO_4 + (NH_4)_2S + 2\,NH_4OH = CuS + Cu(OH)_2 + 2\,(NH_4)_2SO_4$$
$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4\,H_2O$$

Gdy jednak ani przesącz po odsączeniu CuS nie zawiera H_2SO_4, ani przesącz po oblaniu osadu amoniakiem nie jest niebieski, wtedy roztwór jest dokładnie zobojętniony.

Badanie czystości roztworu $(NH_4)_2S$ (wg E. Mercka)

1 a) Zawartość siarki. 10 g roztworu rozcieńcza się w kolbie miarowej wodą do 100 ml (roztwór R). Do 5 ml roztworu R dodaje się 20 ml 10-proc. amoniaku i 50 ml 0,1 n $AgNO_3$, rozcieńcza wodą do 100 ml, silnie wstrząsa i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 20 ml 9,0-proc. HNO_3 i nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje 0,1 n NH_4SCN w obecności $NH_4Fe(SO_4)_2$. 1 ml 0,1 n $AgNO_3 = 0{,}0016032$ g S.

1 b) Zawartość amoniaku. 20 ml roztworu R (p. próba 1a) miesza się z 50 ml wody i 30 ml NaOH wolnego od N (1,3) w kolbie destylacyjnej i oddestylowuje ok. 50 ml cieczy do 20 ml 1 n HCl w odbieralniku. Nadmiar kwasu odmiareczkowuje się 1 n KOH w obecności czerwieni metylowej. 1 ml 1 n HCl = 0,017031 g NH_3.

2. Węglany. Gdy do 10 ml preparatu doda się 3 ml 10-proc. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, nie powinien pojawić się osad nawet po ogrzaniu.

3. Chlorki. Do 0,2 ml preparatu dodaje się 15 ml wody, 5 ml 10-proc. NH_4OH i 20 ml 0,1 n $AgNO_3$, silnie wstrząsa i sączy. 20 ml przesączu zakwasza się w 9-proc. HNO_3. Może pojawić się najwyżej opalizujące zmętnienie.

4. Arsen, antymon i cyna. Do 50 ml preparatu dodaje się HCl do odczynu kwaśnego: nie powinien pojawić się barwny osad.

5. Arsen. 5 ml preparatu odparowuje się do sucha, do pozostałości dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3 i 4 ml 16-proc. H_2SO_4, odparowuje najpierw na łaźni wodnej, a następnie na łaźni piaskowej do ulotnienia się białych dymów, lecz nie do sucha, i pozostałość rozpuszcza w 20 ml wody. W aparacie Marsha wywiązuje się H_2 działając 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn i stopniowo wlewa otrzymany roztwór do kolby aparatu. Po 1 godz pracy aparatu nie powinno być żadnego nalotu w rurce redukcyjnej.

Amonowy siarczyn

$$(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$$

Ammonium sulfurosum — Сернистокислый аммоний, сульфит аммония — Ammonium sulphite (sulfite) — Ammoniumsulfit

C. cz. 134,15

Własności

Bezbarwne, jednoskośne, wietrzejące kryształy, które dlatego należy przechowywać w chłodnym miejscu i zamkniętych naczyniach. Ogrzewane w próżni w temp. 70 °C sublimują. Przez kilkakrotną sublimację można otrzymać sól bezwodną. Również przez ostrożne ogrzewanie na powietrzu w temp. 80 °C sól traci wodę krystalizacyjną, lecz przy tym częściowo utlenia się. Utlenia się już w temp. pokojowej do $(NH_4)_2SO_4$, lecz powoli (ok. 1% preparatu dziennie), szybciej po ogrzaniu lub w roztworze. W wodzie rozpuszcza się dobrze, trudno w alkoholu, nie rozpuszcza się w acetonie.

Gęstości d roztworów nasyconych w zależności od temperatury oraz stężenia (% $(NH_4)_2SO_3$) podane są na str. 74 [1]:

[1] Wg F. Ishikawy i T. Murooki, p. Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 258.

Amonowy siarczyn kwaśny

t °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80
%	32,40	35,05	37,80	40,77	43,96	47,26	50,94	54,71	58,89
d	1,1792	1,1896	1,1995	1,2097	1,2203	1,2306	1,2429	1,2558	1,2716

Wymagania techniczne wg ZN-59/MPCh/N-885

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość[1] min, %	45	45	2) chlorki (Cl)	0,001	0,005
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			3) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002
			4) żelazo (Fe)	0,001	0,003
1) substancje nielotne	0,002	0,01	5) arsen (As)	0,00005	0,0005

Otrzymywanie

Przez zobojętnianie amoniaku za pomocą SO_2. Z otrzymanego roztworu można wydzielić kryształy $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$ przez dodanie alkoholu [2] albo stężenie roztworu (poniżej temp. 81 °C) i krystalizację.

Można też roztwór amoniaku podzielić na 2 części, jedną nasycić SO_2, następnie obie części zmieszać ze sobą i stężać pod próżnią do krystalizacji [3].

W celu otrzymania kryształów wolnych od siarczanów należy SO_2 wprowadzać do NH_4OH w atmosferze wodoru.

Amonowy siarczyn kwaśny

NH_4HSO_3

(Wodorosiarczyn amonowy)

Ammonium bisulfurosum — Кислый сернистокислый аммоний, гидросульфит аммония — Ammonium bisulphite (bisulfite) — Ammoniumbisulfit (albo hydrogensulfit)

C. cz. 99,11

Własności

Bezbarwne lub białe, heksagonalne kryształy, rozpływające się na powietrzu i utleniające do siarczanów. W wodzie b. dobrze rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się 267 g soli w temp. 0 °C, a 620 g w temp. 60 °C. W handlu znajduje się w postaci roztworu, który należy przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach. Roztwór ogrzany do wyższych temperatur rozkłada się (ulega dysproporcjacji z utworzeniem S i siarczanów).

Wymagania techniczne dla roztworu NH_4HSO_3

Wg Bakera odczynnik (analysed reagent) powinien zawierać 45—47% NH_4HSO_3. Największa ilość zanieczyszczeń wynosi (w %):

1) substancje nielotne	0,002	4) żelazo (Fe)	0,001
2) chlorki (Cl)	0,001	5) arsen (As)	0,00005
3) metale ciężkie (Pb)	0,001		

[1] Substancji bezwodnej.
[2] A. Röhring: *J. prakt. Chem.* [2] **37**, 227 (1888).
[3] Supniewski, str. 235.

Otrzymywanie

Otrzymuje się przez nasycanie roztworu amoniaku gazowym SO_2. Gdy SO_2 wprowadza się — aż do nasycenia — do chłodzonego, stężonego roztworu amoniaku, uzyskuje się tę substancję w postaci krystalicznej.

Amonowy szczawian

$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$

Ammonium oxalicum — Щавелевокислый аммоний, оксалат аммония — Ammonium oxalate — Ammoniumoxalat, oxalsaures Ammonium

C. cz. 142,11

Własności

Bezbarwne kryształy rombowe o gęstości 1,501 (w temp. pokojowej). Przechowywane w temp. pokojowej nie zmieniają się. Absorbują wilgoć powietrza. Przechowywane nad H_2SO_4 tracą stopniowo wodę krystalizacyjną: w temp. 40 °C proces odwadniania trwa 2 dni. Ogrzewane do temp. 100 °C tracą tylko wodę krystalizacyjną, natomiast powyżej 100 °C zaczyna się rozkład substancji. 100 g nasyconego roztworu w temp. 10 °C zawiera 3 g $(NH_4)_2C_2O_4$ [1]. W alkoholu sól ta rozpuszcza się słabo, nie rozpuszcza się w NH_3. *Trująca.*

Wymagania techniczne

	ZN-56/MPCh/F-594		GOST 5712-51[2]	B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,8	99,0	99,8	99	
pH 2,5-proc. roztworu				6,0—7,0	
Największa ilość zanieczyszczeń %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003		0,005
2) substancje nielotne (siarczany)	0,015	0,03	0,005	0,02	0,005
3) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0005
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,006
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,0015	0,0002	0,0005	0,0005
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,0002
7) azotany (NO_3)				0,004	0,002
8) fosforany (PO_4)					0,0005
9) wapń (Ca)				0,0005	

Otrzymywanie

Sól tę otrzymuje się przez zobojętnianie roztworu kwasu szczawiowego amoniakiem lub węglanem amonowym. Np. rozpuszcza się [3] 104 g $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ (cz. d. a.) w 160 ml wody o temp. 60 °C i sączy do 142 ml

[1] Poradnik, str. 192.

[2] Wymagania dla gatunku cz. d. a. są zgodne z polską normą ZN-56/MPCh/F-594, natomiast dla gatunku cz. różnią się od ZN tym, że podają zawartość głównego składnika do 99,5% i że substancji nierozp. w wodzie może być do 0,015%.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 63.

NH_4OH (0,91; cz. d. a.). Roztwór szybko chłodzi się do temp. 25 °C, stale przy tym mieszając, wydzielone kryształy odsącza i suszy w temp. pokojowej.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość głównego składnika. 2 g preparatu rozpuszcza się i rozcieńcza wodą do 500 ml. 20 ml tego roztworu po dodaniu 6—8 ml H_2SO_4 (1,84) i ogrzaniu do temp. 60 °C miareczkuje się 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}0071056$ g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 500 ml gorącej wody i postępuje dalej jak w przypadku NH_4NO_3.

3. Substancje nielotne. Bada się jak NH_4Cl.

4. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 25 ml wody dodaje się 10 ml 9,0-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

5. Siarczany. 20,5 g preparatu i 0,5 g bezw. Na_2CO_3 rozpuszcza się w 100 ml wody, roztwór odparowuje do sucha i pozostałość ogrzewa na elektrycznej płytce grzejnej dopóty, dopóki nie przestaną uchodzić białe dymy, po czym ogrzewa w elektrycznym piecu do początku topienia, stop po oziębieniu rozpuszcza się w 20 ml wody, roztwór zmywa do szklanej parownicy i odparowuje do sucha. Pozostałość odparowuje się do sucha z 5 ml 30-proc. H_2O_2, a potem z 3 ml 24,8-proc. HCl, osad suszy przez 30 min w temp. 105 °C, chłodzi i rozpuszcza w 75 ml wody. Sączy się, przesącz zobojętnia, dodaje 0,5 ml HCl i ogrzewa do wrzenia. Dodaje się 5 ml gorącego 5-proc. $BaCl_2$ i następnego dnia odsącza osad, sączek przemywa gorącą wodą do ujemnej reakcji na Cl^-, suszy, spopiela i praży do stałego ciężaru. Pozostałości powinno być mniej niż 3 mg.

6. Azotany. 1 g preparatu miesza się z 5 ml siarczanu dwufenyloaminy (str. 64). Po upływie 5 min. nie powinno się zaobserwować niebieskiego zabarwienia.

7. Fosforany. Bada się jak NH_4CH_3COO.

8. Metale ciężkie. 5 g preparatu ogrzewa się w celu ulotnienia się soli, do pozostałości dodaje 2 ml 24,8-proc. HCl i 1 ml 9,0-proc. HNO_3, odparowuje do sucha, rozpuszcza w 0,5 ml HCl i 10 ml wody, sączy (jeśli trzeba), zobojętnia i rozcieńcza do 25 ml (roztwór R). 10 ml roztworu R zakwasza się 0,5 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie, do której wzięto $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}, dodano wody do 10 ml, 0,3 ml CH_3COOH i wysycono H_2S.

9. Żelazo. Do 10 ml roztworu R (p. próba 8) dodaje się 1 ml 9-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $4 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

Amonowy szczawian kwaśny

$NH_4HC_2O_4 \cdot 0{,}5H_2O$[1]

(Wodoroszczawian amonowy)

Ammonium bioxalicum — Кислый щавелевокислый аммоний, гидрооксалат аммония — Ammonium bioxalate (albo hydrogen oxalate) — Ammoniumbioxalat, Ammoniumhydrogenoxalat

C. cz. 116,07

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy, w wodzie rozp. (1 cz. na 25 cz. wody), słabo rozp. w alkoholu, o gęstości 1,556 (w temp. pokojowej). Do temp. 75 °C

[1] Niektórzy autorzy podają, że sól ta zawiera 1 cząsteczkę wody.

substancja ta nie zmienia się, ogrzewana powyżej tej temperatury [1] traci wodę krystalizacyjną, a powyżej temp. 183 °C zaczyna się rozkładać.

Wymagania techniczne wg ZN-53/MPCh/BP-76

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	2) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			3) chlorki (Cl)	0,002	0,0 05
			4) siarczany (SO_4)	0,02	0,05
1) substancje nielotne (siarczany)	0,015	0,03	5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002
			6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001

Otrzymywanie

Otrzymuje się przez krystalizację roztworów zawierających nieco więcej $(NH_4)_2C_2O_4$ niż to odpowiada równocząsteczkowemu stosunkowi $(NH_4)_2C_2O_4$ i $H_2C_2O_4$. Otrzymanej soli nie można przekrystalizowywać z wody, gdyż wydziela się $NH_4HC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Amonowy tiokarbaminian

$NH_4 \cdot CS_2 \cdot NH_2$

Ammonium dithiocarbamicum — дитиокарбамат аммония — Ammonium dithiocarbamate — Ammoniumthiocarbamat

C. cz. 110,20

Własności

Jest to substancja nietrwała, jasnożółta, krystaliczna. Na podstawie temp. topnienia nie można oceniać jej stopnia czystości, gdyż już w temp. 50 °C zaczyna się rozkładać na NH_4SCN, S i H_2S. W stanie suchym można ją przechowywać przez kilka dni w temp. 0 °C. W tych warunkach rozkład jest jeszcze nieznaczny. W wodzie dobrze się rozpuszcza i jej roztwory wodne w temp. 0 °C są trwałe przez kilka tygodni. Z jonami metali tworzy barwne osady. W alkoholu rozpuszcza się powoli w temp. pokojowej, a szybciej przy ogrzaniu. Roztwory alkoholowe zabezpieczone od dostępu powietrza są trwałe.

Otrzymywanie

1) Pod działaniem CS_2 na alkoholowy roztwór NH_3 powstaje $NH_4CS_2NH_2$ obok $(NH_4)_2CS_3$ i NH_4SCN. Aby otrzymać preparat możliwie wolny od $(NH_4)_2CS_3$ postępuje się [2] następująco: bezwodny lub co najmniej 98-proc. alkohol nasyca się w temp. 10—12 °C suchym NH_3, następnie 100 cz. tego roztworu miesza się z 40 cz. alkoholu (jak wyżej), dodaje 16 cz. CS_2, naczynie zaraz zamyka, wstrząsa i pozostawia w temp. ok. 15 °C. Z żółtobrunatnej

[1] Na powietrzu do temp. 170 °C.

[2] W. Ch. Zeisse: *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 172 (1824); Gmelin, Nr. systematyczny **23**, str. 365.

cieczy wydzielają się po upływie 30 min najpierw pierzaste kryształy $(NH_4)_2CS_3$, a po dalszych 30 min również i $(NH_4)CS_2NH_2$. Po upływie 90 min zlewa się ciecz znad osadu, sączy przez sączek przemyty alkoholem, naczynie znów zamyka i ciecz trzyma najpierw w temp. 15 °C, a następnie w temp. 8 i 0 °C. W ciągu 24 godz wydziela się większość kryształów $NH_4 \cdot CS_2 \cdot NH_2$, jednak dopiero po 30—48 godz zlewa się ług pokrystaliczny znad kryształów, które przemywa się alkoholem chłodzonym do temp. 0 °C dopóty, dopóki przesącz nie będzie bezbarwny, wyciska bibułą i suszy w próżni nad H_2SO_4.

Kryształy $NH_4CS_2NH_2$ wolne [1] od $(NH_4)_2CS_3$ otrzymuje się także wtedy, gdy gazowy NH_3, otrzymany z 150 cz. NH_4Cl i 300 cz. CaO, wprowadzi się do 600 cz. alkoholu i doda 96 cz. CS_2, a temperaturę utrzymuje się w pobliżu 30 °C.

2) W kolbie [2] o poj. 5 l z 3 szyjami, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, rurkę odpływową i rurkę do wprowadzania NH_3 (o średnicy $\geqslant 8$ mm), umieszcza się 2 l suchego [3] octanu izopropylowego, 304 g CS_2 i całość waży. Po ochłodzeniu cieczy do temp. 20 °C wprowadza się suchy NH_3 tak, aby rurką odlotową uchodziły niewielkie jego ilości. Ciecz miesza się i temperaturę utrzymuje w granicach 20—30 °C. Preparat krystalizuje w postaci jasnożółtych kryształów.

Przebieg reakcji kontroluje się przez ważenie. Przy końcu reakcji wzrost masy powinien wynieść 136 g. Osiąga się to po 2 godz wprowadzaniu NH_3, lecz ciecz miesza się jeszcze przez 15 min, po czym kryształy odsącza się i przemywa eterem naftowym lub heksanem, aby ułatwić suszenie. Suszy się szybko w temp. pokojowej, mieszając przy tym preparat. Otrzymuje się 405—422 g preparatu o czystości $\geqslant 95\%$ (92—96% wydajności teoretycznej).

Jeśli preparat ma być w postaci roztworu, wówczas wlewa się 500 ml wody do kolby reakcyjnej, mieszaninę wstrząsa przez kilka minut i oddziela jasnożółty roztwór wodny od octanu izopropylowego. Ważąc roztwór można obliczyć jego stężenie.

Badanie czystości (wg W. Ch. Zeisse) [4]

1. Zawartość $NH_4CS_2NH_2$. Oznacza się w postaci słabo rozpuszczalnej soli cynkowej. Osad suszy się w temp. ok. 60 °C i waży. Można też prażyć otrzymując ZnO.

2. Dwusiarczek węgla. Preparat zawiera CS_2, gdy po rozpuszczeniu w wodzie otrzymuje się mętny roztwór.

3. Tiowęglan amonowy. Preparat zawiera $(NH_4)_2CS_3$, gdy roztwór wodny daje z solami ołowiawymi osad barwy czerwonej zamiast białej. Zanieczyszczenie to można usunąć wykładając preparat na krótko na powietrze. Tiowęglan ulatnia się lub rozpływa i można go usunąć przez wyciskanie bibułą.

4. Rodanek amonowy. Gdy roztwór zaraz po strąceniu soli ołowiawej zabarwia się na czerwono po dodaniu roztworu $FeCl_3$, preparat zawiera rodanek amonowy.

5. Identyfikowanie. W rozcieńczonym roztworze preparatu po ogrzaniu (w celu przyspieszenia rozkładu) można wykryć jon SCN^- za pomocą $FeCl_3$.

Gdy do rozcieńczonego roztworu preparatu doda się rozcieńczonego roztworu $CuSO_4$, strąca się żółty, puszysty osad.

---

[1] E. Mulder: *J. prakt. Chem.* **103**, 178 (1868); *Lieb. Ann.* **168**, 232 (1873).

[2] R. A. Mathes p. *Inorganic Syntheses*, t. III (1950), str. 48. Podaje też dane o użyciu innych rozpuszczalników do tej syntezy.

[3] Obecność nawet małych ilości wody powoduje uboczne reakcje, które znacznie obniżają czystość produktu.

[4] P. odsyłacz 2 na str. 77; zawartość $NH_4CS_2NH_2$ — p. odsyłacz 2.

Amonowy tiosiarczan

$(NH_4)_2S_2O_3$

Ammonium thiosulfuricum (albo hyposulfurosum) — Сернова-тистокислый аммоний, тиосульфат аммония — Ammonium thiosulphate (albo thiosulfate) — Ammoniumthiosulfat

C. cz. 148,20

Własności

Błyszczące, bezbarwne, jednoskośne kryształy silnie higroskopijne. Przemyte jednak cieczami organicznymi rozpuszczalnymi w wodzie lub dokładnie pozbawione resztek ługu pokrystalicznego są na powietrzu trwałe. Po ogrzaniu sublimują i częściowo się przy tym rozkładają (na NH_3, SO_2, S i H_2O).

W wodzie łatwo się rozpuszczają. Roztwór nasycony zawiera [1]

w temp., °C	—10	0	20	40	60
$(NH_4)_2S_2O_3$, %	60,3	61,6	64,5	67,2	69,4

Nie rozpuszczają się w alkoholu i eterze.

Wymagania techniczne wg WWT (1962)

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99—100	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) odczyn roztworu	wg przep.	
2) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01
3) siarczany i siarczyny (SO_4)	0,05	0,15
4) siarczki (S)	0,0005	0,001
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001
7) wapń (Ca)	0,005	0,01

Otrzymywanie

1) Techn. [1] preparat otrzymuje się działając na bardzo stęż. roztwór $Na_2S_2O_3$ solami amonowymi, jak NH_4Cl, $(NH_4)_2C_2O_4$, a zwłaszcza $(NH_4)_2SO_4$, i oddzielając roztwór $(NH_4)_2S_2O_3$ od trudniej rozpuszczalnych soli sodowych.

2) Roztwór CaS_2O_3, otrzymany [2] przez ogrzewanie wapna gaszonego z siarką i wodą, zadaje się stężonym roztworem $(NH_4)_2CO_3$ dopóty, dopóki tworzy się osad i wydziela H_2S, po czym osad $CaCO_3$ odsącza się, a roztwór trzyma przez 2 dni w temp. 50 °C w celu rozłożenia nadmiaru $(NH_4)_2CO_3$. W wyższej temperaturze $(NH_4)_2S_2O_3$ rozkłada się z utworzeniem siarki i siarczanów. Po rozłożeniu węglanów roztwór stęża się w próżni w temp. 30 °C, a w końcu doprowadza do krystalizacji trzymając w eksykatorze próżniowym nad $CaCl_2$. Wydzielone kryształy wyciska się bibułą i suszy w eksykatorze nad P_2O_5.

[1] Gmelin, Nr. systematyczny 23, str. 305.

[2] H. Carlsohn i F. Werner: *Z. anorg. Chem.* 197, 173 (1931); E. Divers i M. Ogawa: *J. Chem. Soc.* 77, 336 (1900).

Amonowy uranian

$(NH_4)_2U_2O_7$

(Dwuuranian amonowy)

Ammonium uranicum — Уранат аммония — Ammonium uranate a. diuranate — Ammoniumuranat, Ammoniumdiuranat

C. cz. 624,13

Własności

Żółty lub czerwonożółty, krystaliczny proszek, nierozp. w wodzie, rozp. zaś w kwasach i w roztworach $(NH_4)_2CO_3$.

Wymagania techniczne wg WWT (1962) dla gatunku cz.

Zawartość $(NH_4)_2U_2O_7$ min, %	95
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w H_2O	0,05
2) chlorki (Cl)	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,01
4) żelazo (Fe)	0,005
5) metale ciężkie (Pb)	0,01

Otrzymywanie

20 g azotanu uranylowego [1] rozpuszcza się w 100 ml wody, roztwór sączy, a następnie mieszając dodaje się 25-proc. NH_4OH do odczynu zasadowego (10—15 ml). Po kilku godzinach odsącza się żółty, krystaliczny osad, przemywa wodą i suszy w temp. 40—50 °C.

Amonowy wanadan

NH_4VO_3

(Metawanadan amonowy)

Ammonium (meta-)vanadinicum albo vanadicum — Ванадиевокислый (метаванадиевокислый) аммоний, метаванадат аммония — Ammonium vanadate albo metavanadate — Ammoniummetavanadat, vanadinsaures Ammonium

C. cz. 116,98

Własności

Biały lub lekko żółtawy proszek krystaliczny o gęstości 2,326 (20 °C). Ogrzewany już w stosunkowo niskiej temperaturze traci H_2O i NH_3 przechodząc w końcu (podczas prażenia) w V_2O_5. Mało rozp. w zimnej wodzie: w 100 g wody w temp. 15 °C rozpuszcza się 0,52 g soli. Lepiej rozpuszcza się w gorącej wodzie i w rozcieńczonym amoniaku, słabo w alkoholu. Roztwory wodne szybko żółkną.

[1] A. J. Carson i T. H. Norton: *Am. Chem. J.* **10**, 219 (1888); Supniewski, str. 753. O innych uranianach amonu p. Gmelin, Nr systematyczny **55**, str. 212.

Wymagania techniczne

	ZN-57/MPCh/F-715		GOST 9336-60		B.D.H.	Riedel de Haën	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	
Zawartość NH_4VO_3 min., %	99,0	98,0	99	98	98,5		98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp.	0,02	0,05	0,02	0,05			wg przep.
2) chlorki (Cl)	0,005	0,05	0,02	0,05	0,002	0,005	0,2
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
4) ołów (Pb)			0,002	0,005			
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,3	0,5	0,3	0,5			
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,01	0,02		0,001	
7) miedź (Cu)			0,001	0,005			
8) węglany (CO_3)							0,3
Przydatność do oznaczania PO_4			wg przep.[1])				

Otrzymywanie

1) Z techn.[2] NH_4VO_3. Zawiera on różne zanieczyszczenia i w celu oczyszczenia rozpuszcza się np. 100 g w 1500 ml wody i 60 ml NH_4OH (0,91; cz. d. a.) i ogrzewając do temp. 60—70 °C (nie należy ogrzewać do wrzenia, gdyż sól ulega hydrolizie) dodaje 2 g węgla aktywowanego. Po upływie 30 min roztwór sączy się, do przesączu dodaje 150 g NH_4NO_3 (cz. d. a.) i chłodzi do temp. 0 °C. Wydzielony osad NH_4VO_3 po godzinie odsącza się, przemywa 300 ml zimnej wody, a następnie małą ilością alkoholu. Suszy się w temperaturze do 20—25 °C. Otrzymuje się ok. 70 g preparatu cz. d. a.

Preparat zawiera dość dużo metali alkalicznych. Aby je usunąć, należy kilkakrotnie powtarzać krystalizację.

2) Z minerału wanadymitu[3].

3) Z V_2O_5 wg reakcji[4]

$$V_2O_5 + Na_2CO_3 = 2\,NaVO_3 + CO_2$$
$$NaVO_3 + NH_4Cl = NH_4VO_3 + NaCl$$

25 g V_2O_5 wsypuje się małymi porcjami do wrzącego roztworu zawierającego 17,5 g bezw. Na_2CO_3 w 125 ml wody. Gdy ustanie wydzielanie się CO_2, usuwa się niebieskie zabarwienie roztworu (pochodzące od niższych tlenków

[1]) 0,46 g preparatu rozpuszcza się w 150 ml gorącej wody, chłodzi, dodaje 4 ml 9-proc. HNO_3 i rozcieńcza wodą do 200 ml(A). 10 ml roztworu A wlewa się do kolbki, dodaje 0,02 mg PO_4^{3-} i rozcieńcza wodą do 60 ml. Do drugiej takiej samej kolbki wlewa się 10 ml roztworu A i 50 ml wody. Do obu kolbek dodaje się po 3 ml HNO_3 (1,4) i po 10 ml 10-proc. molibdenianu amonowego. Zabarwienie roztworu w kolbce z PO_4^{3-}, obserwowane na białym tle po upływie 2—3 min, powinno być intensywniejsze od zabarwienia roztworu w drugiej kolbce.

[2]) Brauer, tłum. ros., str. 586; Kariakin i Angiełow, str. 38; Vanino, t. I, str. 672.

[3]) Supniewski, str. 729.

[4]) R. H. Baker, H. Zimmermann i R. N. Maxson, p. *Inorganic Syntheses*, t. III, str. 117.

wanadu) przez dodanie dokładnie obliczonej [1] ilości nasyconego roztworu $KMnO_4$. Nie rozpuszczony V_2O_5 oraz MnO_2 odsącza się, sącząc roztwór przez szklany sączek tak długo, aż przesącz zupełnie będzie przezroczysty. Osad przemywa się wodą dopóty, dopóki kropla przesączu zakwaszona 6 n H_2SO_4 przestanie zabarwiać się po dodaniu H_2O_2. Przesącz z wodami z przemywania, razem 125 do 150 ml, ogrzewa się do temp. 60 °C i wlewa od razu do roztworu 75 g NH_4Cl w 125 ml wody. NH_4VO_3 strąca się w ciągu kilku godzin. Kryształy odsącza się, przemywa porcjami wodą po 5 ml do uzyskania przesączu, w którym nie będzie można już wykryć Cl^-. Suszy się na powietrzu w temperaturze nie przekraczającej 40 °C. Otrzymuje się ok. 26 g (80% wydajności) preparatu.

Badanie czystości (wg Rosina) [2]

1. Zawartość NH_4VO_3. 0,4 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody, dodaje 1 ml H_2SO_4 i 30 ml 6-proc. roztworu SO_2, gotuje do zaniku zapachu SO_2, po czym gotuje się jeszcze przez 5 min. Roztwór chłodzi się, rozcieńcza do ok. 100 ml, i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ do pojawienia się różowego zabarwienia. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}01170$ g NH_4VO_3.

2. Substancje nierozp. w NH_4OH. 1 g preparatu rozpuszcza się w mieszaninie 3 ml NH_4OH (0,91) i 50 ml gorącej wody. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Węglany. Do 0,5 g preparatu dodaje się 1 ml wody i 2 ml 10-proc. HCl. Gaz nie powinien się wydzielać.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 0,2 g preparatu w 40 ml gorącej wody, dodaje 2 ml HNO_3, po godzinie sączy, osad przemywa małą ilością wody i przesącz rozcieńcza do 100 ml. Do 10 ml przesączu daje się 0,5 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto 0,04 mg Cl^-.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 0,7 g preparatu w 50 ml gorącej wody, dodaje 2 ml 10-proc. HCl, 1,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ i ogrzewa przez 3 min do temp. 60 °C. Sączy się i do ochłodzonego przesączu dodaje 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Po upływie 30 min zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze zawierającym 0,2 g preparatu, 1,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ i traktowanym tak samo, jak roztwór preparatu.

Amonowy węglan

$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$

Ammonium carbonicum — Углекислый аммоний, карбонат аммония — Ammonium carbonate — Ammoniumcarbonat, sekundäres kohlensaures Ammonium

C. cz. 114,10

Substancja ta istnieje jeszcze w postaci:

$(NH_4)_2CO_3 \cdot 2\,NH_4HCO_3 \cdot H_2O$ o c. cz. 272,22 i
$NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$ o c. cz. 157,13.

---

[1] Ponieważ nadmiar $KMnO_4$ nie jest pożądany, dlatego biorąc pewną ilość roztworu oznacza się potrzebną ilość $KMnO_4$.

[2] P. też U.S.P. **XIII.** Dokładniejsze są metody badania wg ZN lub GOST.

Własności

a) Obojętny węglan amonowy $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ tworzy bezbarwne, drobne kryształy o jedwabistym połysku, duże tabliczki lub płaskie pryzmaty, silnie pachnące amoniakiem. Na powietrzu kryształy tracą połysk, wilgotnieją i rozkładając się z wydzieleniem NH_3, CO_2 i H_2O tworzą mieszaninę NH_4HCO_3 i $NH_4CO_2NH_2$. W końcu pozostaje tylko NH_4HCO_3. Po ogrzaniu rozkłada się w temp. 58 °C na NH_3, CO_2 i H_2O.

Substancja ta rozpuszcza się bardzo dobrze w wodzie, lecz dane liczbowe są bardzo rozbieżne [1], przy czym ze wzrostem stężenia roztworu zwiększa się w nim zawartość $NH_4CO_2NH_2$ [2].

b) „Półkwaśna sól" (Ammoniumsesquicarbonat) $(NH_4)_2CO_3 \cdot 2\,NH_4HCO_3 \cdot H_2O$ tworzy kryształy w postaci sześciobocznych tabliczek, które pachną amoniakiem, lecz słabiej niż $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$. Na powietrzu tracąc H_2O i CO_2 przechodzą w NH_4HCO_3. W wodzie dobrze rozpuszczają się: 1 cz. w nieco więcej niż w 5 cz. wody o temp. 15 °C.

c) Handlowy węglan amonowy [3] $NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$ ma postać bezbarwnych, twardych, przeświecających mas lub białych kostek albo proszku. Odznacza się silnym zapachem amoniaku. Na powietrzu początkowo szybko ulatnia się, lecz po pewnym czasie proces ten staje się wolniejszy, przy czym prawie całkowicie zanika zapach amoniaku, gdyż w końcu pozostaje tylko NH_4HCO_3. W wodzie rozpuszcza się, przy czym, jeśli użyje się za mało wody, rozpuszcza się $NH_4CO_2NH_2$, a NH_4HCO_3 pozostaje nierozpuszczony. $NH_4CO_2NH_2$ rozpuszcza się także w alkoholu.

Wymagania techniczne

	GOST 3770-47			B.D.H.	E. Merck	WWT (1961)	
Gatunek	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	Cz. d. a.	Cz.
Wzór substancji	$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$			$NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$			
Zawartość NH_3 min., %	28	28	28	31		30	30
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,005	0,01		0,005	0,005	0,01
2) substancje nielotne	0,002	0,005	0,01	0,01	0,005	0,005	0,01
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,003	0,0002	0,0003	0,0003	0,003
4) ogólna ilość siarczanów, tiosiarczanów, siarczków (SO_4)	0,003	0,005	0,01				
5) siarczany (SO_4)				0,002	0,002	0,002	0,01
6) siarczki (S)				0,0005			
7) rodanki (SCN)	0,005	0,005	0,01		0,005	0,005	0,01
8) azotany (NO_3)					0,001	0,001	—
9) fosforany (PO_4)				0,001	0,001	0,001	—
10) krzemiany (SiO_2)				0,0005			
11) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,0005	0,001	0,0002	0,0009	0,0005	0,001
12) żelazo (Fe)	0,0001	0,0003	0,0005	0,0001	0,0005	0,0001	0,0005
13) wapń (Ca)					0,003	0,003	—
14) substancje organiczne	wg przep. [4]				wg przep. [4]	wg przep.	

[1] Np. E. Divers: *J. Chem. Soc.* **23**, 186 (1870) podaje, że roztwór nasycony w temp. 15 °C jest prawie 50-proc., natomiast Mondain-Monval: *Compt. rend.* **175**, 163 (1922) podaje wartość 38,3%.

[2] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 145.

[3] Sal volatile; anderthalbkohlensaures Ammonium, Hirschhornsalz (niem.); Hartshorn (ang.).

[4] P. badanie czystości.

Otrzymywanie

a) $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$

1) Otrzymuje się wg Diversa [1] w następujący sposób: na 1 cz. handlowego węglanu amonowego, znajdującego się w zamkniętym naczyniu, działa się w ciągu 2 dni, w temp. 20—25 °C 4 cz. stęż. NH_4OH, po czym obluźnia się korek usuwając nagromadzony NH_3 i roztwór chłodzi do temp. 0 °C. Wydzielające się półprzezroczyste kryształy stają się wkrótce błyszczące. Szybko odsącza się je, suszy przez 2 godz na powietrzu w temp. pokojowej, przenosi do słoja i szczelnie zamyka.

Z ługu pokrystalicznego można jeszcze otrzymać pewną ilość kryształów nasycając roztwór gazowym NH_3 i dodając alkoholu w ilości 50% objętości roztworu. Otrzymany preparat jest cz. d. a.

2) Inna metoda [2] polega na wprowadzaniu gazowego NH_3 do ogrzanej do temp. 40 °C mieszaniny złożonej z 395 g NH_4HCO_3, 333 g 25-proc. NH_4OH i 150 ml wody, aż do zupełnego rozpuszczenia się soli. Po oziębieniu do temp. 10 °C krystalizuje $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$. Kryształy wyciska się na talerzu glinianym, a następnie między arkuszami bibuły.

b) $(NH_4)_2CO_3 \cdot 2\,NH_4HCO_3 \cdot H_2O$

1) Krystalizuje [3] w postaci dużych, przezroczystych kryształów, gdy handlowy węglan amonowy rozpuści się w temp. 30 °C w stęż. NH_4OH i następnie doda alkoholu (lub nie). Wg Diversa [1] substancja ta wydziela się tylko wtedy, gdy roztwór amoniaku nie jest zbyt stężony, gdyż inaczej krystalizuje $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$.

2) Związek ten otrzymuje się [2], gdy obliczoną ilość NH_4HCO_3 (395 g) rozpuści się na gorąco w potrzebnej ilości amoniaku (333 g 25-proc. NH_4OH i 150 g wody) *w zamkniętym* naczyniu, a następnie roztwór chłodzi.

c) $NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$

Otrzymuje [4] się na techniczną skalę przez stopniowe ogrzewanie w żelaznych retortach do słabo czerwonego żaru mieszaniny NH_4Cl lub $(NH_4)_2SO_4$ i $CaCO_3$ lub $BaCO_3$ z dodatkiem małej ilości pyłu węgla drzewnego. Pary zgęszcza się w komorach ołowianych, a otrzymany produkt oczyszcza przez sublimację.

Tworzy się też przy chłodzeniu mieszaniny złożonej z 2 obj. CO_2 i 3 obj. NH_3 w obecności co najmniej obliczonej ilości wody.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1 Zawartość NH_3. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i 50 ml 1 n HCl. Nadmiar kwasu odmiareczkowuje się 1 n KOH w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n HCl = 0,017031 g NH_3.

---

[1] E. Divers: *J. Chem. Soc.* **23**, 176 (1870); p. Vanino, t. I, str. 422; Kariakin i Angiełow, str. 53.

[2] E. Terres i H. Weiser: *Z. Elektrochem.* **27**, 183 (1921).

[3] H. Sainte-Claire Deville: *Ann. de Chimie et de Physique* [3] **40**, 90 (1854); p. Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 347.

[4] Ullmann. 2 wyd., t. I, str. 427.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, szklany sączek przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu powinno być mniej niż 1 mg (wg katalogu z 1962 r 10 mg; prawdopodobnie błąd).

3. Substancje nielotne. Bada się jak NH_4NO_3 biorąc 20 g preparatu.

4. Chlorki. Roztwór 2 g preparatu w 10 ml wody ogrzewa się z 12 ml 9-proc. HNO_3 do wrzenia (usuwa CO_2), chłodzi i rozcieńcza do 25 ml. Zmętnienie powstałe po dodaniu 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ powinno być słabsze niż w próbie, do której użyto $6 \cdot 10^{-6}$ g Cl^- i postępowano tak samo.

5. Siarczany. Roztwór 60 g preparatu i 0,5 g bezw. Na_2CO_3 w 400 ml wody stęża się na elektrycznej płytce grzejnej do 20 ml, zobojętnia 24,8-proc. HCl, dodaje jeszcze 0,5 ml HCl, rozcieńcza do 50 ml, w razie potrzeby sączy, ogrzewa do wrzenia i dodaje 5 ml gorącego 5-proc. $BaCl_2$. Na drugi dzień sączy się, sączek przemywa do ujemnej reakcji na Cl^-, suszy, spopiela i praży. Osadu powinno być mniej niż 3 mg.

6. Azotany. Ogrzewając rozpuszcza się 2,5 g preparatu w 5 ml wody, dodaje 0,3 g bezw. Na_2CO_3, odparowuje na łaźni wodnej do sucha, rozpuszcza w 5 ml wody, zobojętnia i rozcieńcza do 10 ml. Dalej bada się jak molibdenian amonowy.

7. Fosforany. Bada się jak NH_4Cl biorąc 5 g preparatu (nie 10 g).

8. Rodanki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 5 ml 9-proc. HNO_3 i 0,05 ml 5-proc. $FeCl_3$. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SCN^-.

9. Metale ciężkie. 2 g preparatu ogrzewa się (praży), pozostałość odparowuje z 2 ml HNO_3 (1,4) do sucha, rozpuszcza w 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 10 ml wody, zobojętnia, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 15 ml i wysyca H_2S. Sciemnienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo i zawierającej $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} zamiast preparatu.

10. Żelazo. 2 g preparatu ogrzewa się i do pozostałości po ulotnieniu się soli dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3, 8 ml wody i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w 10 ml roztworu zawierającego $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+} i 2 ml HNO_3 po dodaniu 2 ml 5-proc. NH_4SCN.

11. Wapń. 2 g preparatu ogrzewa się w celu ulotnienia soli, pozostałość rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 5 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 10 ml, dodaje 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, ogrzewa do wrzenia, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w 10 ml roztworu zawierającego $6 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+} po dodaniu NH_4OH i $(NH_4)_2C_2O_4$.

12. Substancje org. (zasady smołowcowe). 1 g preparatu odparowuje się z 5 ml 9-proc. HNO_3 do sucha. Osad powinien mieć czystą białą barwę.

Amonowy węglan kwaśny

NH_4HCO_3

(Wodorowęglan amonowy)

Ammonium bicarbonicum — Кислый углекислый аммоний, бикарбонат аммония — Ammonium bicarbonate, ammonium hydrogen carbonate — Ammoniumbicarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat

C. cz. 79,06

Własności

Białe, rombowe kryształy o gęstości 1,573 (20 °C), topniejące w temp. 106 °C (w zatopionej rurze). Suchy NH_4HCO_3 w suchym powietrzu jest w temp. pokojowej mało lotny. W wilgotnym powietrzu lub po zwilżeniu

lotność jego znacznie wzrasta. Po ogrzaniu lotność również wzrasta, przy czym poniżej temp. 60 °C NH_4HCO_3 rozkłada się na równoważne ilości CO_2, NH_3 i H_2O; z gazów tych po oziębieniu znowu tworzy się NH_4HCO_3. Pozostałość po częściowym wysublimowaniu substancji również ma skład NH_4HCO_3. Powyżej temp. 60 °C zmienia się skład i sublimatu, i pozostałości.

W alkoholu NH_4HCO_3 nie rozpuszcza się [1].

Wymagania techniczne

	ZN-60/MPCh/N-919		GOST 3762-47			B.D.H.	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	An. reag.
Zawartość NH_3 min., %	21,4—21,7		21,7	21,7	21,7	98,5[2]	99,0—101,0[2]
pH 5-proc. roztworu							7,0—8,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,005
2) substancje nielotne (siarczany)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01	0,01	0,005
3) chlorki (Cl)	0,0003	0,003	0,0005	0,001	0,003	0,005	0,0005
4) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,003[3]	0,005[3]	0,01[3]	0,01	0,001
5) azotany (NO_3)	0,001	0,003					
6) fosforany (PO_4)	0,001	0,002					
7) rodanki (SCN)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01		
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
9) żelazo (Fe)	0,0003	0,0005	0,0001	0,0003	0,0005	0,002	0,0005
10) wapń (Ca)	0,003	0,005					
11) arsen (As)	0,00005	0,0001					
12) substancje organiczne	wg przep.		wg przepisu[4]				

Otrzymywanie

1) 200 g sproszkowanego, handlowego węglanu amonowego [5] rozpuszcza się, wstrząsając, w 200 ml wody ogrzewanej do temp. 50 °C. W oddzielnej próbce oznacza się zawartość SO_4^{2-} i do roztworu dodaje nieco większą od obliczonej ilość $Ba(OH)_2$. Roztwór pozostawia się przez godzinę w temp. 50 °C, po czym szybko sączy do naczynia zaopatrzonego w korek z 2 rurkami. Jedna rurka, sięgająca do cieczy i rozszerzona u dołu, służy do wprowadzania gazu, druga zaś, kończąca się pod korkiem i połączona z płuczką zawierającą wodę, do odprowadzania nadmiaru gazu. Roztwór chłodzi się i nasyca najpierw gazowym NH_3, a następnie CO_2. Gazowy NH_3, w ilości 13—14 l, wprowadza się w ciągu 2—3 godz dopóty, dopóki nie zacznie przepływać przez płuczkę. Z tą samą szybkością wprowadza się CO_2, przy czym roztwór chłodzi się lodem. Koniec reakcji poznaje się po tym, że ustaje wydzielanie się kryształów.

Kryształy odsącza się i suszy w temp. pokojowej w ciągu 2 godz. Otrzymuje się ok. 100 g preparatu.

[1] Rozpuszczalność NH_4HCO_3 w wodzie p. Poradnik, str. 200.
[2] Jako NH_4HCO_3.
[3] Ogólna zawartość związków siarki.
[4] 1 g preparatu odparowuje się z 5 ml NHO_3 (1,15) na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość powinna mieć białe zabarwienie.
[5] Kariakin i Angiełow, str. 54.

2) Do kolby szklanej wlewa się [1] stęż. NH_4OH i kolbę zamyka korkiem z krótką rurką, przez którą wprowadza się CO_2. Początkowo strąca się $(NH_4)_2CO_3$, który wkrótce rozpuszcza się. Gdy ciecz znajduje się przez pewien czas pod ciśnieniem CO_2, wydzielają się kryształy NH_4HCO_3. Z ługu macierzystego można wydzielić jeszcze pewną porcję soli, gdy na roztwór naleje się warstwę alkoholu.

Kryształy suszy się najpierw bibułą, a następnie przez kilka dni nad H_2SO_4 lub NaOH. Przechowuje się w zatopionych rurkach w atmosferze CO_2.

Amonowy wielosiarczek

$(NH_4)_2S_x$

(Nadsiarczek amonowy)

Ammonium polisulfuratum — Многосернистый аммоний, полисульфид аммония — Ammonium polysulphide (polysulfide) — Ammoniumpolysulfid

Istnieje szereg wielosiarczków z wartościami $x = 2$ do 9. Z nich tylko $(NH_4)_2S_5$ jest z całą pewnością chemicznie zdefiniowanym związkiem [2].

Własności

a) Substancja stała. $(NH_4)_2S_5$ występuje w postaci dużych, żółtych lub pomarańczowożółtych kryształów. W zatopionej rurze topią się pod ciśnieniem w temp. ok. 95 °C na czerwoną ciecz. Na powietrzu, zwłaszcza wilgotnym, rozkładają się na H_2S, NH_3 i S. W wodzie rozpuszczają się z wytworzeniem się roztworu o barwie żółtej. Barwa roztworów przez dłuższy czas nie zmienia się, jeśli z nich usunięto powietrze. W obecności powietrza wydziela się siarka. Po ogrzaniu roztworu barwa ciemnieje i staje się w końcu prawie czarna. W alkoholu są mniej rozpuszczalne niż w wodzie.

b) Roztwór. Roztwory $(NH_4)_2S_x$ są barwy od żółtej do czerwonej. Na powietrzu rozkładają się z wydzieleniem S. Pod działaniem kwasów również rozkładają się z wydzieleniem H_2S i S.

Wymagania techniczne dla roztworów $(NH_4)_2S_x$

	TWT/FOCh/Odcz/98/58	BTY-Y 19-51 [3]
Gatunek	Cz.	Cz.
Zawartość w przeliczeniu na $(NH_4)_2S$ min., %	20—24	6 [4]
Zawartość S min., %	12—15	16,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nielotne	0,01	0,25
2) chlorki (Cl)	0,005	0,02
3) węglany (CO_3)	0,005	
4) arsen (As)	0,0001	
5) antymon (Sb)	0,0005	

[1] Vanino, t. I, str. 423; p. też Supniewski, str. 242.

[2] p. Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 251. Zdania co do $(NH_4)_2S_2$ i $(NH_4)_2S_7$ są sprzeczne.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 44.

[4] Jako NH_3.

Otrzymywanie

a) Substancja stała. 1) Wg H. Biltza i W. Biltza [1] nasyca się siarkowodorem 50 ml stęż. NH_4OH w zamkniętej kolbie, dodaje 50 ml tego samego NH_4OH, a następnie w temp. 30—40 °C rozpuszcza się możliwie dużo (ok. 50 g) sproszkowanej siarki. Nadmiar S odsącza się, a przesącz miesza z równą objętością alkoholu i pozostawia na noc w lodówce. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa alkoholem i eterem i pozostawia na 1 dzień w eksykatorze nad CaO, na który nalano kilka kropli stęż. NH_4OH. Otrzymuje się ok. 40 g.

2) Do kolby poj. 1 l wsypuje się [2] 80 g drobno sproszkowanej, krystalicznej S, wlewa 200 ml stęż. NH_4OH (0,88; czyli 35-proc.) i po zatkaniu waży. Następnie przepuszcza się szybki strumień czystego, suchego H_2S przez rurkę sięgającą do dna kolby. Rurkę wylotową zatyka się watą, aby w kolbie wytworzyć nadwyżkę ciśnienia i w ten sposób nie dopuszczać powietrza do kolby. Roztwór barwi się początkowo na kolor pomarańczowy, potem na ciemnoczerwony i po upływie 60—80 min siarka rozpuszcza się. H_2S przepuszcza się dalej, aż przyrost masy wyniesie ok. 35 g. Wówczas ciecz szybko sączy się i trzyma w zamkniętej kolbie w temp. pokojowej lub na lodzie do krystalizacji. Wydzielone kryształy, przechowywane w ługu pokrystalicznym bez dostępu powietrza, nie ulegają zmianie przez dłuższy czas. Na powietrzu jednak, suche, szybko się rozkładają. W celu otrzymania w stanie suchym odsącza się je, wyciska bibułą i przemywa po kolei mieszaniną alkoholu metylowego i eteru (1 : 5), bezw. eterem i bezw. chloroformem. Wilgotny produkt przechowuje się w eksykatorze próżniowym nad CaO, który zwilża się niewielką ilością stęż. NH_4OH.

b) Roztwór. W celu otrzymania [3] roztworu gatunku „czysty" nasyca się siarkowodorem np. 220 ml stęż. NH_4OH (0,91; cz.) dopóty, dopóki próbka cieczy nie przestanie dawać osadu $Mg(OH)_2$ po dodaniu 5-proc. roztworu $MgCl_2$. Do żółtawego roztworu dodaje się 30 g drobno sproszkowanej siarki (lub kwiatu siarczanego) i wstrząsając co pewien czas przechowuje przez 1—2 dni, aż siarka się rozpuści.

Amonowy winian

$(NH_4)_2C_4H_4O_6$

Ammonium tartaricum — Виннокислый аммоний, тартрат аммония — Ammonium tartrate — Ammoniumtartrat

C. cz. 184,15

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,608 (20 °C). Występuje w odmianach optycznie czynnych: *d*, *l* i racemicznej. Na powietrzu stopniowo

[1] Vanino, t. I, str. 418.
[2] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 335.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 45.

traci NH_3 i przechodzi w $NH_4HC_4H_4O_6$. Również po ogrzaniu przechodzi w $NH_4HC_4H_4O_6$. W wodzie dobrze rozp. Roztwory wodne przy przechowywaniu pleśnieją. Rozpuszczalność [1] *d*-winianu w 100 g wody wynosi

temp., °C	0	15	30	45	60
g	43,916	58,101	63,813	79,450	87,171

Gęstość roztworów wodnych (d^{18}) w zależności od stężenia (normalności n) wynosi [2]

n	1/16	1/8	1/4	1/2	1	2	4
d^{18}	1,0019	1,0045	1,0099	1,0209	1,0411	1,0802	1,1531

Wymagania techniczne

	ZN-58/MPCh/N-828		GOST 4951-51		B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	LAB
Zawartość głównego składnika min., %	99	98	99	98	99	99
pH 5-proc. roztworu	6,0—7,0				6,6—7,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		
2) substancje nielotne (siarczany)	0,01	0,05	0,02	0,05	0,02	0,05
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,002	0,005	0,001	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,01	0,02	0,005	0,002
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0002	0,001
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001
7) fosforany (PO_4)	0,0005	0,002				
8) arsen (As)					0,0001	
9) wapń (Ca)						0,02

Otrzymywanie

1) Rozpuszcza się [3] 90 g kwasu winowego (cz.) w 100 ml wody w temp. 50—60 °C. Do roztworu dodaje się $(NH_4)_2CO_3$ (cz. d. a.) do odczynu słabo zasadowego (wobec fenoloftaleiny), tzn. ok. 115 g. Roztwór gotuje się w ciągu 30 min, odparowuje na łaźni wodnej (dodając co pewien czas nieco $(NH_4)_2CO_3$) do pojawienia się warstewki kryształów, szybko sączy i chłodzi. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy w temp. 40 °C. Otrzymuje się ok. 85 g (80% wydajności teoret.) preparatu.

Gdy użyje się kwasu *d*- lub *l*-winowego, otrzyma się *d*- lub *l*-winian amonowy.

2) Można kwas winowy [4] rozpuścić w bezw. alkoholu i roztwór ten zobojętniać gazowym NH_3. Początkowo powstaje serowaty osad, który wkrótce staje się bezpostaciowym proszkiem. Osad przemywa się alkoholem i eterem.

[1] A. N. Campbell i L. Slotin: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3966 (1933).

[2] M. L. Lecce de García: *An. Argentina* **8**, 383 (1920); wg Gmelina. Nr systematyczny **23**, str. 409. Wartości d^{18} zaokrąglono do 4 miejsc dziesiętnych.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 39.

[4] L. McMaster: *Am. Chem. J.* **49**, 297 (1913); p. Gmelin, Nr systematyczny **23**, str. 408.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. 4 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 10 ml obojętnego roztworu formaliny i miareczkuje 1 n NaOH wobec fenoloftaleiny. 1 ml 1 n NaOH = 0,09208 g $(NH_4)_2C_4H_4O_6$.

2. Substancje nielotne. 10 g preparatu słabo praży się. Pozostałość zwilża się H_2SO_4 i ponownie praży. Nie powinno pozostać więcej niż 2 mg osadu.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 2 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna pojawić się (w ciągu 5 min).

4. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HCl i 5 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 1 godz nie powinno się zaobserwować ani zmętnienia, ani osadu.

5. Ołów. 12 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i 1 ml 1,5 m KCN, rozcieńcza wodą do 50 ml i dodaje 2 krople 0,5 m Na_2S. Brunatne zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy doda się 2 krople 0,5 m Na_2S do 50 ml roztworu zawierającego 2 g preparatu, 5 ml 5 n NH_4OH, 1 ml KCN i 0,02 mg Pb^{2+}.

6. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 7 ml 5 n HCl, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej, jak na str. 6.

7. Arsen. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 15 ml HCl zawierającego [1] $SnCl_2$ i przenosi do aparatu do oznaczania arsenu [2]. Plama na bibule nie powinna być ciemniejsza od plamy pochodzącej od 0,005 mg As.

8. Roztwór. Roztwór 25 g preparatu w 250 ml wody powinien być bezbarwny i klarowny.

Amonowy winian kwaśny

$NH_4HC_4H_4O_6$

(Winian jednoamonowy, wodorowinian amonowy)

Ammonium bitartaricum — Кислый виннокислый аммоний, битартрат аммония — Ammoniumbitartrate, acid ammonium tartrate — Ammoniumbitartrat, Ammoniumhydrogentartrat

C. cz. 167,12

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 1,673 (12 °C). Istnieją w odmianach optycznie czynnych. Ogrzane do temp. ok. 200 °C rozkładają się, podobnie jak i $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, na H_2O, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4CH_3COO i formamid $H \cdot CO \cdot NH_2$. W zimnej wodzie mało rozp.: w temp. 15 °C w 100 g wody rozpuszcza się 2,192 g soli. Dobrze rozpuszczają się w gorącej wodzie, w roztworach alkaliów i węglanów alkalicznych. Nie rozpuszczają się w alkoholu.

[1] 33 g chlorku cynawego i 10 ml HCl (1,18) rozcieńcza się wodą do 100 ml. 1 ml tego roztworu rozcieńcza się HCl do 100 ml.

[2] Szczegóły p. badanie metalicznego cynku.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 5537-51 Cz. d. a.	Cz
Zawartość $NH_4HC_4H_4O_6$ min., %	99,5	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,01
2) substancje nielotne	0,05	0,15
3) chlorki (Cl)	0,001	0,002
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,01
5) fosforany (PO_4)	0,005	0,01
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002

Poza tym barwa roztworu powinna odpowiadać barwie następującej próby: do 2 g preparatu dodaje się 5 ml wody, a następnie 10-proc. NH_4OH kroplami do rozpuszczenia się soli i w końcu uzupełnia wodą do 10 ml. Zabarwienie roztworu nie powinno być intensywniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego złożonego z 7 ml roztworu A i 3 ml roztworu B.

Roztwór A: 0,1 g $K_2Cr_2O_7$, sproszkowanego i wysuszonego w temp. 100—105 °C do stałego ciężaru, rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza wodą do 100 ml.

Roztwór B: 2,975 g sproszkowanego $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ rozpuszcza się w 50 ml wody i 1,5 ml HCl (1,12) i rozcieńcza wodą do 500 ml.

Otrzymywanie

Z winianu amonowego [1] przez dodanie kwasu winowego. W tym celu do przesączu zawierającego $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (p. otrzymywanie winaniu amonowego, metoda 1), nie chłodząc go, dodaje się 80 ml wody, a następnie wlewa małym strumieniem ciepły (40—50 °C) roztwór 90 g kwasu winowego w 270 ml wody. Od razu strąca się biały krystaliczny osad $NH_4HC_4H_4O_6$. Osad ten odsącza się, przemywa 150 ml zimnej wody i suszy w temp. pokojowej. Otrzymuje się 150—160 g preparatu (75—80% wydajności teoret.).

Amonowy wolframian

$(NH_4)_2WO_4$

Ammonium wolframicum — Вольфрамовокислый аммоний, вольфрамат аммония — Ammonium tungstate (wolframate) — Ammoniumwolframat, wolframsaures Ammonium

C. cz. 283,92

Własności

Białe, łatwo rozp. w wodzie kryształy. W stanie stałym i w roztworze wydzielają NH_3.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 40.

Amonowy wolframian

Wymagania techniczne [1] wg TY MXП 2076-49

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość WO_3, %	85—89	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02
2) siarczany (SO_4)	0,02	0,05
3) chlorki (Cl)	0,01	0,02
4) substancje niestrącalne przez H_2S w kw. octowym	0,05	0,05

Otrzymywanie

Otrzymuje się przez działanie ciekłego NH_3 na handlowy kwas wolframowy [2] H_2WO_4. Z roztworów wodnych nie daje się wydzielić.

Oprócz $(NH_4)_2WO_4$ istnieją liczne poliwolframiany (izopoliwolframiany).

a) Parawolframian amonowy

W parawolframianie stosunek molowy $(NH_4)_2O : WO_3 = 1 : 2{,}4$, a więc ma wzór: $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$, gdzie $x = 11$ poniżej temp. 50 °C, a 7 powyżej 50 °C [3]. The Merck index podaje $x = 5$, a Kariakin i Angiełow [1] $x = 9$, opierając się przy tym na wzorze $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$ podanym przez A. Rosenheima [4].

Własności

Jest to bezbarwna, wielopostaciowa substancja. Ogrzewana do temp. 100 °C traci 3,8% masy, tzn. zawiera jeszcze tylko 4 cząsteczki wody (z 11). W tej temperaturze zaczyna też tracić NH_3. Przy prażeniu pozostaje WO_3. W zimnej wodzie słabo rozp. [3]:

w temp., °C	17	25	35	45	49	52	62	70
$5(NH_4)_2 \cdot 12WoO_3$, %	1,064	1,586	2,429	3,467	4,341	3,280	6,145	7,971
osad	substancja jedenastowodna					substancja siedmiowodna		

Nierozp. w alkoholu.

Otrzymywanie [1]

60 g techn. H_2WO_4 (ok. 75-proc.) rozpuszcza się pod wyciągiem w 155 ml NH_4OH (0,91) w porcelanowej parownicy, mieszając roztwór i podgrzewając

[1] Kariakin i Angiełow, str. 40. Podobne do wymagań wg TWT/POCh/Wyr/42/62 dla gatunku cz. z tym. że chlorków może być do 0,05% i że nie normuje się substancji niestrącalnych przez H_2S.

[2] A. Rosenheim i F. Jacobson: *Z. anorg. Chem.* **50**, 306 (1906); p. Gmelin, Nr systematyczny **54** (W), str. 262.

[3] A. Rosenheim i A. Wolff: *Z. anorg. Chem.* **193**, 56 (1930).

[4] A. Rosenheim: *Z. anorg. Chem.* **96**, 157 (1916).

do temp. 60—70 °C. Następnie roztwór sączy się i odparowuje do gęstości 1,18—1,20, po czym energicznie mieszając wlewa się ok. 60 ml HCl (1,19) do odczynu słabo zasadowego (wg lakmusu). Po upływie 2—3 godz roztwór zlewa się, a kryształy odsącza.

W celu oczyszczenia kryształy wprowadza się mieszając do ogrzanej do temp. 75 ÷ 80 °C mieszaniny 10 g HNO_3 (1,4; cz. d. a.) i 80 g HCl (1,19; cz. d. a). Często mieszając ogrzewa się jeszcze przez 2—3 godz, po czym osad H_2WO_4 przemywa się gorącą wodą (H_2WO_4 nie rozpuszcza się w wodzie) do ujemnej reakcji na jony Cl^- (co wymaga ok. 6 l wody), odsącza i rozpuszcza w 130 ml NH_4OH (0,91, cz. d. a.) ogrzewając do temp. 50—60 °C. Sączy się i przesącz odparowuje do gęstości 1,18—1,20, po czym strąca się parawolframian dodając ok. 30 ml HCl (1,19; cz. d. a.) do odczynu słabo zasadowego (wobec lakmusu). Po upływie 10—12 godz odsącza się kryształy, przemywa 30 ml wody i suszy w temp. 40 °C. Otrzymuje się ok. 40 g preparatu (80% wydajności teoret.).

b) Metawolframian amonowy

Metawolframian charakteryzuje stosunek molowy $(NH_4)_2O : WO_3 = 1 : 4$, a odpowiada mu wzór $(NH_4)_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$ względnie $(NH_4)_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 21H_2O$.

Własności

Bezbarwne, tetragonalne kryształy, w wodzie zimnej b. dobrze rozp., słabo w alkoholu, a nierozp. w bezw. alkoholu. Na powietrzu szybko wietrzeją. Roztwory tej substancji nie mętnieją ani pod wpływem HCl, ani HNO_3.

Otrzymywanie

Bardzo czysty produkt otrzymuje się[1], gdy ogrzany do temp. 75 °C roztwór parawolframianu amonowego nasyci się gorącą zawiesiną H_2WO_4 i przesącz doprowadzi do krystalizacji przez stężanie w temp. 70 °C lub samorzutne odparowywanie.

Antymon

Sb

Stibium, Regulus Antimonii — Сурьма — Antimony — Antimon

C. at. 121,75

Własności

Srebrzystobiały, błyszczący, twardy, kruchy, dający się łatwo proszkować metal o krystalicznej strukturze lub szary, błyszczący proszek. Gęstość Sb 6,683

[1] E. F. Smith: *Chem. News* **135**, 131 (1927). Inne izopoliwolframiany amonowe p. Gmelin, Nr systematyczny **54**, str. 263 i nast.

(25 °C), tt. 630,5 °C; dane dotyczące tw. bardzo rozbieżne, np. 1380 °C (Kalendarz chemiczny. Cz. I, str. 565) i 1638 ° (E. J. Kohlmeyer: *Metall u. Erz.* **29**, 106 (1932)). Daje się destylować. Ogrzewany na powietrzu zapala się.

Oprócz odmiany metalicznej istnieją jeszcze inne odmiany alotropowe niemetaliczne: antymon czarny, żółty i o właściwościach wybuchowych.

Metaliczny Sb na powietrzu suchym w temp. pokojowej nie zmienia się, w obecności wilgoci powoli utlenia się. Nie rozpuszcza się w HF, HCl, H_2SO_4, rozpuszcza w wodzie królewskiej i w mieszaninie HNO_3 z kwasem winowym (lub innym wielozasadowym org. hydroksykwasem).

Wymagania techniczne wg GOST 1089-62 [1]

Gatunek	Skład, %								
	Sb min	Pb	Al	B	Bi maksymalnie	Fe maksymalnie	Au	Co	Ni
Su 000	99,99	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Su 00	99,9	0,03	—	—	0,005	0,015	$2 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,008
Su 0	99,15	0,7	—	—	0,005	0,02	$2 \cdot 10^{-4}$	0,004	0,016
Su 1	98,7	1,0	—	—	0,01	0,03	0,0012	razem	0,04
Su 2	98,8	0,4	—	—	—	0,15	—	—	—

Wg Bakera zawartość Sb w analizowanym odczynniku powinna wynosić co najmniej 99,8%, a zawartość Fe, As, Pb i Cu nie powinna przekraczać 0,010% dla każdego z nich.

Otrzymywanie

1) W celu oczyszczenia handlowego [2] Sb od As miesza się 1 cz. Sb z 1,25 cz. $NaNO_3$ i 0,5 cz. Na_2CO_3, ogrzewa do słabego żaru, stop chłodzi, ługuje wodą, otrzymany Na_3SbO_4 przemywa wodą, suszy i stapia z jednakową ilością czystego kwaśnego winianu potasowego.
Otrzymany w wyniku reakcji

$$2\,Sb + 3\,Na_2CO_3 + 5\,NaNO_3 = 2\,Na_3SbO_4 + 3\,CO_2 + 5\,NaNO_2$$

$$2\,Na_3SbO_4 + 4\,KHC_4H_4O_6 = 2\,Sb + 2\,K_2CO_3 + 3\,Na_2CO_3 + 4\,C + 7\,CO + 10\,H_2O$$

antymon nie zawiera As, K i Na, zawiera jednak pewną ilość Pb, Cu i Fe.

2) Najwyższej czystości Sb otrzymuje się [2] [3] z $SbCl_5$ względnie $SbCl_3$, pod warunkiem, że substancje te są również najwyższej czystości.

100 g $SbCl_5$ dodaje się małymi porcjami do 70 ml stęż. HCl, chłodzonego z zewnątrz zimną wodą [4]. Otrzymany roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 45—50 °C, przy czym osad rozpuszcza się, po czym roztwór chłodzi do

[1] Analizę wykonuje się wg GOST 1367-53.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 511.
[3] E. Groschuff: *Z. anorg. Chem.* **103**, 164 (1918); p. też Gmelin, Nr systematyczny **18** (Sb), Część A, str. 342.
[4] Jeśli nie ma $SbCl_5$, można użyć 100 g $SbCl_3$, rozpuścić w 92 ml stęż. HCl i przepuścić strumień Cl_2 do nasycenia nim roztworu, postępując dalej jak wyżej. Zachodzą reakcje: $SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$; $SbCl_5 + HCl = HSbCl_6$.

temp. pokojowej i dodaje zarodek krystalizacji (oziębiając w tym celu na lodzie część roztworu). W czasie krystalizacji roztwór miesza się. Wydzielone kryształy $HSbCl_6$ odsącza się i kilka razy przemywa stęż. HCl, chłodzonym za pomocą lodu. Z przesączu można otrzymać drugą porcję kryształów nasycając go gazowym HCl i oziębiając mieszaniną oziębiającą, następnie odparowując na łaźni wodnej do 1/4 pierwotnej objętości i poddając krystalizacji jak wyżej. Oddzielne frakcje kryształów przekrystalizowuje się kilkakrotnie ze stęż. HCl (1,19; cz.) w celu otrzymania kryształów bez zanieczyszczeń.

Otrzymany czysty $HSbCl_6$ rozpuszcza się w możliwie małej ilości zimnej wody i strąca większą część Sb w postaci $HSbO_3$ dodając 100 ml wody na każde 100 g $HSbCl_6$. Resztę Sb strąca się dodając NH_4OH. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do chwili, aż osad zacznie osiadać. Osad przemywa się kilka razy przez dekantację gorącą wodą, odsącza i suszy na łaźni wodnej. Otrzymany $HSbO_3$ ogrzewa się w tyglu porcelanowym przeprowadzając w Sb_2O_3 i ten redukuje wodorem w temp. 500 °C.

Można też otrzymany $HSbO_3$ zmieszać z jednakową ilością sproszkowanego KCN, stopić, a następnie podwyższyć temperaturę w celu stopienia Sb. Stop przemywa się wodą i jeszcze raz Sb przetapia.

Antymonu pięciochlorek

$SbCl_5$

(Chlorek antymonowy)

Stibium pentachloratum — Пятихлористая сурьма — Antimony pentachloride — Antimonpentachlorid

C. cz. 299,01

Własności

Bezbarwna lub jasnożółta, ruchliwa i silnie na powietrzu dymiąca ciecz o gęstości 2,358 (16 °C), którą można obliczyć [1] wg wzoru: $d^t = 2{,}392 - 0{,}00204 \cdot t$. Topi się w temp. 4 °C; wrze w temp. 68 °C (14 mm) i 79 °C (22 mm); tw. 172 °C jest ekstrapolowaną wartością temp. wrzenia pod zwykłym ciśnieniem, gdyż ciecz ta zaczyna się rozkładać już w temp. 149 °C na $SbCl_3$ i Cl_2. W próżni można ją destylować bez rozkładu.

W obecności małej ilości wody tworzy hydraty $SbCl_5 \cdot H_2O$ i $SbCl_5 \cdot 4H_2O$. Pięciotlenek antymonu chłonie też wilgoć z powietrza i tworzy najpierw białą, krystaliczną masę, która później rozpływa się. Z większą ilością wody reaguje tworząc HCl i $HSbO_3$ (względnie Sb_2O_5). Rozpuszcza się w chloroformie i CCl_4. Z HCl, alkoholem etylowym i metylowym, eterem i całym szeregiem innych związków tworzy związki addycyjne [2]. Z CS_2 reaguje b. energicznie.

[1] S. Sugden i A. Freiman: *J. Chem. Soc.* **1927**, 1185.

[2] Np. z HCl tworzy $HSbCl_6$ krystalizujący z roztworu w postaci $HSbCl_6 \cdot 4{,}5\,H_2O$, trwały w 40-proc. HCl, w roztworze wodnym powoli, a w czasie gotowania szybko rozkładający się na HCl i $HSbO_3$.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/N-824		МПТУ 4428-54[1]	
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $SbCl_5$ min, %	99,0	98,0	99,0	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) trójchlorek antymonu ($SbCl_3$)	0,5	1,0	0,8	1,5
2) substancje niestrącalne przez H_2S (siarczany)	0,04	0,1	0,04	0,1
3) żelazo (Fe)	0,0002	0,005	0,0002	0,005
4) arsen (As)	0,001	0,002	0,001	0,005

Otrzymywanie

W kolbie roztapia [2] się 200 g $SbCl_3$ (cz.) i przepuszcza suchy Cl_2 dopóty, dopóki nie ustanie pochłanianie Cl_2. Nadmiar Cl_2 usuwa się za pomocą suchego powietrza (albo suchego CO_2), po czym $SbCl_5$ przedestylowuje w próżni. Uzyskuje się ok. 250 g (wydajność 95%).

Antymonu pięciosiarczek

Sb_2S_5

(Siarczek antymonowy)

Stibium sulfuratum aurantiacum, sulfur auratum Antimonii — Пятисернистая сурьма, сульфид сурьмы (V) — Antimony pentasulphide, antymonic sulphide (sulfide) — Antimonpentasulfid, Antimon (V)-sulfid, Goldschwefel

C. cz. 403,82

Własności

Proszek koloru od żółtopomarańczowego do czerwonopomarańczowego bez zapachu, o gęstości 4,12 (0 °C). Ogrzewany dłużej do temp. 70—75 °C rozkłada się z utworzeniem Sb_2S_4; powyżej 100 °C rozkład przebiega szybko, a w temp. 120 °C praktycznie do końca, przy czym tworzy się Sb_2S_3 i S. Nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, CS_2, w roztworach $(NH_4)_2CO_3$. Rozpuszcza się w stęż. HCl, w roztworach alkaliów i siarczków alkalicznych (z tymi ostatnimi tworzy tioantymoniany).

Wymagania techniczne wg ВТУ ИРЕА[1] (1939)

Zawartość Sb_2S_5 min, %	90
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) Sb_2S_3	4
2) wolna siarka (S)	3,5
3) żelazo (Fe)	0,15
4) metale niestrącalne H_2S (siarczany)	2,5
5) arsen (As)	0,02

[1] Kariakin i Angiełow, str. 513.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 514.

Otrzymywanie

1) 10 g metalicznego Sb rozpuszcza [1] się w 75 ml HCl (1,12) z dodatkiem czystego H_2O_2 i mieszaninę ogrzewa na łaźni piaskowej uzupełniając straty HCl przez dodawanie stęż. HCl dopóty, dopóki Sb nie utleni się i nie ulotni się nadmiar Cl_2. Do roztworu dodaje się HCl i wodę tak, aby otrzymać ok. 2500 ml roztworu o zawartości ok. 12% HCl. Roztwór chłodzi się do temp. —24 °C (mieszaniną oziębiającą) i strąca Sb_2S_5 za pomocą H_2S, przy czym roztwór stale miesza się. Strącenie powinno być całkowite. Mieszaninę silnie miesza się i wlewa do dużej ilości zimnej wody, uważając, aby nie tworzył się lód lub temp. wody nie wzrosła ponad 5 °C. Gdy osad osiądzie, dekantuje się go wodą o temp. 2 °C do całkowitego usunięcia HCl, sączy, przemywa alkoholem i suszy w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4 w temp. 1 °C bez dostępu światła. Po roztarciu substancję suszy się ponownie.

Zawiera ok. 1,5—3% wolnej S, którą można usunąć przez ekstrakcję CS_2 lub benzenem, oraz nieco wody, którą jednak traci dopiero w temp. rozpoczynającego się rozkładu. Preparat nie zawiera Sb_2S_3.

2) 24 cz. $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ rozpuszcza [2] się w 100 cz. wody, sączy, rozcieńcza 600 cz. wody i wlewa do ochłodzonego roztworu 9 cz. H_2SO_4 (1,84) w 200 cz. wody. Po opadnięciu osadu dekantuje się ciecz i osad przemywa przez dekantację wodą do usunięcia H_2SO_4, odsącza i suszy w temp. do 50 °C unikając światła. Wydajność 95%.

Preparat zawiera Sb_2S_3 i wolną siarkę (którą jednak można usunąć za pomocą CS_2).

Badanie czystości (wg L. Vanino)

Arsen. 0,5 g preparatu wytrząsa się przez 2 min z 5 ml nasyconego w temp. 15 °C roztworu $(NH_4)_2CO_3$ o temp. 50—60 °C. W przesączu po zakwaszeniu HCl nie powinno się w ciągu 6 godz zaobserwować powstawania żółtego osadu As_2S_3.

Antymonu pięciotlenek

Sb_2O_5

(Tlenek lub bezwodnik antymonowy)

Acidum stibicum anhydricum, stibium peroxydatum — Сурьмяный ангидрид, пятиокись сурьмы — Antimonic oxide, antimony pentoxide — Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid, Diantimonpentoxyd

C. cz. 323,50

Własności

Jasnożółty proszek o gęstości 3,78 (20 °C). Gęstość jego wzrasta w czasie prażenia, gdyż już w temp. 300 °C traci O_2 i przechodzi w Sb_2O_4. Okazało się,

[1] E. Schürmann i W. Böhm: *Kautschuk* 6, 137 (1930); Gmelin, Nr systematyczny 18, Część B, str. 534.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 513; Vanino, t. I, str. 247.

że zawsze zawiera nieco wody. Niektórzy badacze nie są pewni, czy w ogóle bezw. Sb_2O_5 istnieje. W wodzie słabo rozp. (0,09 g w 1 l wody w temp. 35 °C), podobnie i w HNO_3, rozpuszcza się w HCl i w stopionym KOH.

Wymagania techniczne

Gatunek	MITY 4268-53[1]	
	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Sb_2O_5 min., %	90	87
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,1	0,3
2) tlenek antymonawy (Sb_2O_3)	3,0	4,5
3) ołów (Pb)	0,001	0,002
4) żelazo (Fe)	0,005	0,008
5) arsen (As)	0,02	0,05

Otrzymywanie

1) $HSbCl_6$ (str. 95) rozpuszcza się[2] w małej ilości podwójnie destylowanej wody i roztwór rozcieńcza zimną wodą. Aby strącenie było całkowite dodaje się NH_4OH (ch. cz.) i ogrzewa na łaźni wodnej dopóty, dopóki osad Sb_2O_5 nie osiądzie. Ciecz zlewa się i osad przemywa wodą przez dekantację, sączy, przemywa i suszy na łaźni wodnej. Czystość Sb_2O_5 zależy od czystości użytych odczynników.

2) $SbCl_5$ wlewa się[1] do 20—25-krotnej ilości zimnej wody, po godzinie sączy, przemywa zimną wodą i suszy w temp. 275 °C do stałego ciężaru.

3) Metaliczny Sb ogrzewa się[1] ze stęż. HNO_3 do ustania wydzielania się tlenków azotu, po czym mieszaninę odparowuje się do sucha i pozostałość ostrożnie ogrzewa (nie wyżej niż do temp. 150 °C) do zaniku zapachu tlenków azotu.

Antymonu tlenochlorek

SbOCl

(Chlorek antymonylu)

Stibium oxychloratum — Хлористая основная сурьма, хлорокись сурьмы — Antimony oxychloride, basie antimony chloride, powder of Algaroth — Antimonoxychlorid, Antimonylchlorid, Algarotpulver

a) SbOCl C. cz. 173,20

Własności

Bezbarwne kryształy po ogrzaniu tracą $SbCl_3$ przechodząc najpierw w $Sb_4O_5Cl_2$ (rozkład zaczyna się w temp. ok. 170 °C, a dobiega końca w temp.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 76.
[2] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 548.

260—280 °C), a w temp. 320 °C — w Sb_2O_3. W wodzie rozkładają się. Rozpuszczają się w CS_2, $CHCl_3$, HCl i kwasie winowym, nie rozpuszczają w alkoholu i eterze.

Otrzymywanie

1) 10 cz. $SbCl_3$ miesza [1] się z 7 cz. wody. Po kilku dniach osad staje się krystaliczny. Osad odsącza się i przemywa eterem. Wydajność 50—60%.

2) 1 mol $SbCl_3$ ogrzewa się [2] w zatopionej rurze z 1 molem bezw. alkoholu w temp. 160 °C. Jako produkt uboczny powstaje C_2H_5Cl i HCl. Kryształy przemywa się bezw. alkoholem i suszy.

b) $Sb_2O_3 \cdot 2SbOCl$ C. cz. 637,90

Własności

Biały proszek lub bezbarwne, silnie błyszczące, b. kruche, pryzmatyczne kryształy, w wodzie nierozpuszczalne. Woda działa na nie wolniej niż na SbOCl, lecz przez gotowanie z wodą przechodzą w Sb_2O_3. Nie rozp. w alkoholu, eterze, chloroformie, acetonie, natomiast rozp. w roztworach kwasu winowego. Ogrzewane topią się i w temp. 320 °C zaczynają się rozkładać przechodząc w Sb_2O_3.

Wymagania techniczne wg BTY 279-51 [3] dla gatunku cz.

Zawartość Sb min., %	68
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w HCl	0,015
2) żelazo (Fe)	0,005
3) substancje niestrącalne H_2S	0,2
4) arsen (As)	0,001

Otrzymywanie

1) 1 cz. $SbCl_3$ miesza się [4] z 5—50-krotną ilością wody. Początkowo bezpostaciowy osad staje się po dłuższym staniu krystaliczny. W razie użycia większej ilości wody uzyskuje się produkt uboższy w Cl (powstaje mieszanina $Sb_4O_5Cl_2$ i Sb_2O_3).

2) Ogrzewa się 1 mol $SbCl_3$ z 3 molami bezw. alkoholu [5] w zatopionej rurze w temp. 140—150 °C. Równocześnie tworzy się C_2H_5Cl i HCl. Kryształy przemywa się bezw. alkoholem i suszy.

[1] Sabaniejew: *Ż. R. F. Ch. O.* **3**, 99 (1871); p. też Gmelin, Nr systematyczny **18** (Sb), Część B2, str. 465.
[2] L. Schaeffer: *Ann.* **152**, 317 (1869).
[3] Kariakin i Angiełow, str. 517.
[4] A. Sabaniejew: *Ż. R. F. Ch. O.* **3**, 102 (1871), ref. Chem. Zentr. **1871**, str. 418.
[5] L. Schaeffer: *Ann.* **152**, 314 (1869), ref. Chem. Zentr. **1869**, str. 256.

Antymonu trójbromek

$SbBr_3$

(Bromek antymonawy)

Stibium bromatum — Бромистая сурьма (III) — Antimony tribromide — Antimontribromid

C. cz. 361,48

Własności

Białe o jedwabistym połysku kryształy; po stopieniu ciecz barwy bursztynowej. Gęstość 4,148 (d_{23}^{23}). Gęstość cieczy w temp. 100 °C wynosi 3,6807, tt. 96,6 °C, tw. 288 °C (749 mm Hg). Higroskopijny, lecz mniej niż $SbCl_3$. Rozkłada się pod wpływem światła, wody i alkoholu. Rozp. w HCl, HBr, CS_2, CCl_4, benzenie, acetonie. Z eterem, jak i z wielu innymi związkami, tworzy związek addycyjny.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-841	
	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $SbBr_3$ min., %	99,5	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w $CHCl_3$	wg przep.[1])	
2) siarczany (SO_4)	0,01	nie norm. się
3) inne metale ciężkie	wg przep.[2])	nie norm. się
4) żelazo (Fe)	0,01	nie norm. się
5) arsen (As)	0,001	0,002
6) substancje niestrącalne przez H_2S (siarczany)	0,2	nie norm. się

Otrzymywanie [3])

Sb i Br_2 łączą się bezpośrednio (przy czym obserwuje się zjawisko ognia). W tym celu strumień azotu zawierającego Br_2 przepuszcza się ponad sproszkowanym Sb, a produkty reakcji zbiera w odbieralniku. Można też wlać roztwór Br_2 w CS_2 do kolby zaopatrzonej w chłodnicę i przez chłodnicę wsypywać bardzo małymi porcjami sproszkowany Sb. Nadmiar Br_2 i CS_2 oddestylowuje się, a pozostałość przekrystalizowuje z CS_2. Produkt reakcji można też oczyszczać inaczej. Do $SbBr_3$ dodaje się sproszkowany Sb i KBr i oddestylowuje przedgon w strumieniu CO_2. Główną frakcję, oddestylowaną również w strumieniu CO_2 do kolby zawierającej sproszkowany Sb, destyluje się ponownie jak wyżej.

---

[1]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml $CHCl_3$ i ogrzewa. Roztwór może być najwyżej lekko mętny.

[2]) 1 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml NaOH (1,3; cz. d. a.), rozcieńcza wodą do 60 ml i dodaje 1 ml 10-proc. Na_2S. Zabarwienie roztworu nie powinno się zmienić.

[3]) P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 545.

Antymonu trójchlorek

$SbCl_3$

(Chlorek antymonawy)

Stibium chloratum, butyrum antimonii — Трёххлористая сурьма, хлорид сурьмы (III) — Antimony trichloride, butter of antimony — Antimontrichlorid, Antimonchlorür, Antimonbutter

C. cz. 228,11

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 3,14 (20 °C). Istnieją w 3 odmianach, których temp. przemiany wynoszą 65 i 69,5 °C. Higroskopijny, topi się w temp. 73,4 °C na bezbarwną ciecz. Wrze pod ciśn. atmosferycznym w temp. 219 °C, pod ciśn. 14 mm Hg w temp. 103 °C, pod ciśn. 20 mm Hg w temp. 111 °C. W próżni może być ogrzewany bez rozkładu do temp. 550 °C. W wodzie ulega hydrolizie. Rozpuszcza się w alkoholu, benzenie, CS_2, $CHCl_3$, CCl_4, eterze, acetonie, dioksanie, HCl i w kwasie winowym. *Trujący,* drażni skórę.

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-383		MITY 4356-53[1])		B.D.H.	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
Zawartość $SbCl_3$ min., %	99,5	99,0	99,0	98,0	99	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w $CHCl_3$			wg przep.[2])		wg przep.	0,020
2) substancje nierozp. w HCl			0,005	0,005	brak	
3) siarczany (SO_4)						0,005
4) ołów (Pb)						0,005
5) żelazo (Fe)			0,005	0,005	0,0005	0,002
6) arsen (As)	0,001	0,002	0,005	0,03	0,0008	0,020
7) substancje niestrącalne przez H_2S (siarczany)			0,2	0,4		0,10

Otrzymywanie

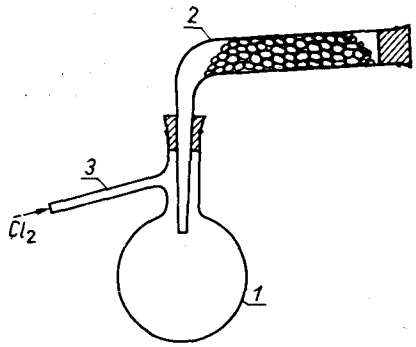
1) Do rurki[3]) szklanej *2* (rys. 1) w kształcie przedłużacza, długości 60 cm, średnicy 1,5 cm w części szerokiej, 0,8 cm w części zgiętej i o grubości ścian 1,5—2 mm, wkłada się kawałeczki czystego Sb i przez rurkę *3* kolby destylacyjnej wprowadza suchy Cl_2 *(wyciąg!).* Rurka *2* jest lekko nachylona w stosunku do kolby i opiera się na żelaznej rynnie wyłożonej azbestem. Gdy

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 516.

[2]) 5 g preparatu miesza się w probówce z 10 ml $CHCl_3$ i ogrzewa do temp. 50 °C. Zmętnienie roztworu badanego powinno odpowiadać zmętnieniu roztworu zawierającego 12 ml wody i najwyżej 2 ml (lub 3 ml dla gatunku cz.) zawiesiny 0,2 g gliny w 1 l wody.

[3]) P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 542; Vanino, t. I, str. 242; p. też notka 1).

zacznie się reakcja, wystarczy co jakiś czas usunąć luźno osadzony korek i do rurki 2 włożyć świeże kawałki Sb. Gdy w kolbie 1 zbierze się dostateczna ilość produktu, przerywa się dopływ Cl_2, do kolby wrzuca kilka kawał-



Rys. 1. Otrzymywanie $SbCl_3$ (*L. Vanino*, t. I str. 242, rys. 58 albo Kariakin i Angiełow, str. 516, rys. 59)

ków Sb, kolbę ogrzewa i w końcu dodaje jeszcze nieco sproszkowanego Sb w celu usunięcia resztek $SbCl_5$. Otrzymany $SbCl_3$ oczyszcza się przez destylację zbierając frakcję wrzącą w granicach 218—220 °C.

2) Na dno porcelanowej zlewki poj. 1 l kładzie się [1] grube kawałki szkła (warstwa grubości kilku cm), wstawia rurkę sięgającą do dna zlewki i wsypuje 500 g techn. Sb_2O_3. Zlewkę ogrzewa się *pod wyciągiem* do temp. 60—80 °C i wprowadza suchy, gazowy HCl do ustania reakcji. Ciepły roztwór przelewa się do kolby destylacyjnej, oddestylowuje w próżni najpierw HCl z domieszką $SbCl_3$, a następnie $SbCl_3$. Można destylować i pod normalnym ciśnieniem. Uzyskuje się 650—700 g preparatu.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $SbCl_3$. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody zawierającej 4 g winianu sodowo-potasowego, dodaje 2 g $NaHCO_3$ i miareczkuje 0,1 n J_2. 1 ml 0,1 n $J_2 = 0{,}011406$ g $SbCl_3$.

2. Rozpuszczalność w HCl. 5 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml 5 n HCl i dodaje 30 ml wody. Roztwór powinien być bezbarwny i prawie zupełnie klarowny.

3. Rozpuszczalność w $CHCl_3$. 5 g preparatu szybko opłukuje się dwoma 5 ml porcjami $CHCl_3$, który uprzednio przemyto wodą w celu usunięcia etanolu, osuszono nad K_2CO_3 i przedestylowano. Przemyty $SbCl_3$ rozpuszcza się w 50 ml tego samego $CHCl_3$ w zamkniętym naczyniu. Roztwór powinien być bezbarwny i klarowny.

4. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 4 ml stęż. HCl, dodaje 0,1 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ i odparowuje prawie do sucha na łaźni piaskowej. Pozostałość rozpuszcza się w 2 ml HCl i odparowuje jak poprzednio. Czynność tę powtarza się do chwili ustania wydzielania się białych dymów w czasie odparowywania, przy czym należy uważać, aby mieszanina nigdy nie była zupełnie sucha. Pozostałość rozpuszcza się ogrzewając w 1 ml 5 n HCl i 10 ml wody, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza, dodaje 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny złożonej z jednakowych objętości alkoholu amylowego i octanu amylowego, miesza i pozostawia do rozwarstwienia. Zabarwienie warstwy alkoholowej nie powinno być ciemniejsze od

[1] Kariakin i Angiełow, str. 516.

zabarwienia w ślepej próbie przyrządzonej w ten sam sposób i zawierającej 0,01 mg Fe^{3+}.

5. *Arsen.* 1 g preparatu rozpuszcza się w 26 ml 20-proc. HCl, dodaje 0,1 ml roztworu 33-proc. $SnCl_2$ i oddestylowuje 20 ml. Kolbę i chłodnicę przemywa się wodą i przelewa do niej destylat, dodaje 1 kroplę 33-proc. $SnCl_2$ i oddestylowuje 16 ml do przemytego odbieralnika. Do destylatu dodaje się 45 ml wody, 2 krople roztworu $SnCl_2$ i przelewa do aparatu do oznaczania As (p. oznaczanie As w cynku). Plama powinna odpowiadać najwyżej 0,008 mg As.

Antymonu trójjodek

SbJ_3

(Jodek antymonawy)

Stibium jodatum — Трёхиодистая сурьма — Antimony triiodide — Antimontrijodid

C. cz. 502,46

Własności

Czerwone, trygonalne kryształy o gęstości 4,921 (17 °C). Istnieją jeszcze 2 odmiany o barwie żółtozielonej: rombowa i jednoskośna (o gęstości 4,77 w temp. 22 °C). Topi się w temp. 170 °C na ciecz o barwie czerwonej, wrzącą w temp. ok. 400 °C. Pary są barwy pomarańczowoczerwonej. Zaczyna sublimować już w temp. 100 °C. SbJ_3 nie jest higroskopijny. Na świetle powoli utlenia się do SbOJ i J_2. W wodzie hydrolizuje tworząc żółty SbOJ. HNO_3 rozkłada go. Rozpuszcza się w HCl, HBr, HJ, CS_2, benzenie, ksylenie, toluenie, kwasie winowym, alkoholu i acetonie. Nie rozpuszcza się w $CHCl_3$.

Otrzymywanie

1) Roztwór 14 g J_2 w 300 ml toluenu ogrzewa się[1] z 7 g sproszkowanego Sb w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, aż jod zniknie. Zielonkawożółtą ciecz sączy się i pozostawia do wykrystalizowania się SbJ_3. Kryształy SbJ_3 uwalnia się od toluenu przechowując je w eksykatorze próżniowym w temp. 40 °C, a następnie przesublimowuje w strumieniu CO_2 lub w próżni.

2) 20 g sproszkowanego Sb ogrzewa się[2] z 1 l benzenu do wrzenia w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Do wrzącego benzenu dodaje się przez chłodnicę małymi porcjami J_2 w niewielkim nadmiarze. Pierwsze porcje J_2 odbarwiają się prawie natychmiast, następne wolniej. Zanim zakończy się dodawanie J_2 wydzielają się czerwone kryształy SbJ_3. Mieszaninę ogrzewa się jednak jeszcze przez pół godziny, aby reakcja dobiegła końca. Po ochłodzeniu, SbJ_3 wydziela się w postaci pięknych płytek. Uzyskuje się 64 g (80% wydajności). Z ługu pokrystalicznego przez stężanie można uzyskać jeszcze kryształy zawierające J_2, od którego można je uwolnić przez krystalizację z CCl_4.

3) Oczyszczanie. Preparaty SbJ_3 oczyszcza się przez sublimację lub przez krystalizację z CS_2 lub CCl_4.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 546.
[2] J. C. Bailar i P. F. Cundy: p. *Inorganic Syntheses*, t. I, str. 104.

Antymonu trójsiarczek

Sb_2S_3

(Siarczek antymonawy)

Stibium sulfuratum nigrum — Трёхсернистая сурьма, сульфид сурьмы (III) — Antimony sulphide (sulfide) albo trisulphide, antimonous sulphide — Antimontrisulfid, Antimonsulfür

C. cz. 339,69

Własności

Istnieje w 2 odmianach: bezpostaciowej o barwie czerwonej i gęstości 4,12 (10 °C) oraz krystalicznej, trwałej, o barwie czarnej i gęstości 4,66 (0 °C). Odmiana bezpostaciowa przechodzi w krystaliczną powyżej temp. 200 °C. Sb_2S_3 topi się w temp. ok. 550 °C; w temp. ok. 650 °C zaczyna się ulatniać, a szybko i całkowicie ulatnia się w temp. 917 °C. W próżni ulatnia się szybko i całkowicie w temp. 530 °C. Wrze w temp. 1150 °C w obecności metalicznego Sb. Czarny Sb_2S_3 przewodzi (słabo) prąd elektryczny, przewodnictwo jego wzrasta bardzo przy naświetleniu. Bezpostaciowy Sb_2S_3 wykazuje te same własności chemiczne co i krystaliczny, jest tylko bardziej aktywny. Sb_2S_3 nie jest higroskopijny i na powietrzu utlenia się bardzo powoli. Jest trwały i bez dostępu powietrza nie zmienia się przy ogrzewaniu do temp. 550 °C. Sb_2S_3 nie rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszcza się w stęż. HCl, roztworach NaOH oraz $(NH_4)_2S$ i $(NH_4)_2S_x$.

Wymagania techniczne wg TU 2717-51 [1] dla gatunku cz.

Zawartość Sb min, %	68
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) żelazo (Fe)	0,01
2) arsen (As)	0,2
3) wolna siarka	2,0
4) substancje niestrącalne H_2S	1,0

Otrzymywanie

1) Żółty Sb_2S_3, stosunkowo czysty (zawierający 0,6% wolnej siarki) otrzymuje się [2] przez powolne wprowadzanie H_2S do zakwaszonego kwasem solnym roztworu świeżo przedestylowanego $SbCl_3$. Osad odsącza się, przemywa i suszy w temp. 105—110 °C, przy czym barwa jego nieco ciemnieje.

2) Pomarańczowoczerwony Sb_2S_3 (z zawartością 0,7% wolnej siarki) powstaje [3] w temp. pokojowej przy wprowadzaniu H_2S do roztworu Sb_2O_3 w 20-proc. kwasie winowym. Osad po przemyciu suszy się najpierw w atmosferze N_2 w temp. 70 °C pod ciśn. 15 mm Hg, a w końcu w próżni nad P_2O_5.

3) Gdy wprowadza się H_2S do wrzącego [4], silnie kwaśnego roztworu (24 ml stęż. HCl na 100 ml obojętnego roztworu), strąca się początkowo żółty,

[1] Kariakin i Angiełow, str. 514.

[2] L. McL. Currie: *J. Phys. Chem.* **30**, 205 (1926). Żółty Sb_2S_3 różni się od czerwonego tylko stopniem rozdrobnienia.

[3] E. Dönger i R. Fricke: *Z. anorg. Chem.* **253**, 8 (1947).

[4] G. Vortmann i A. Metzl: *Z. anal. chem.* **44**, 526 (1905).

a następnie czerwony, krystaliczny osad Sb_2S_3, dający się łatwo sączyć. Małe ilości zawartej siarki można usunąć albo przez sublimację w strumieniu CO_2, albo przez ekstrakcję alkoholem i CS_2.

4) Czarny Sb_2S_3 można otrzymać przez ogrzewanie bezpostaciowego Sb_2S_3 do temp. 220 °C w strumieniu obojętnego gazu (CO_2, N_2). Reakcja przemiany zaczyna się w jednym miejscu i rozprzestrzenia na całą masę.

5) Inne metody [1) 2)].

Antymonu trójtlenek

Sb_2O_3

(Tlenek lub bezwodnik antymonawy)

Stibium oxydatum, flores antimonii — Сурьмянистый ангидрид, трёхокись сурьмы — Antimony trioxide, antimonous oxide, flowers of antimony — Antimontrioxyd, Diantimontrioxyd, Antimonigsäureanhydrid

C. cz. 291,50

Własności

Istnieje w 2 odmianach: regularnej i rombowej. Odmiana rombowa jest metastabilna i powstaje z regularnej w temp. 570 ± 10 °C. Tym niemniej występuje w przyrodzie i może być otrzymana w laboratorium (np. przez hydrolizę $SbCl_3$). Gęstość odmiany regularnej wynosi 5,19 (25 °C), rombowej — 5,78. Tt. 655 °C, tw. 1425 °C (obliczona); pod ciśn. 210 mm Hg wrze w temp. ok. 870 °C. W próżni sublimuje już poniżej temp. 400 °C. Ogrzewany barwi się na żółto, lecz po oziębieniu staje się znowu biały. W wodzie, zwłaszcza gorącej, nieco rozpuszcza się i nie wydziela po ochłodzeniu. Rozpuszcza się w roztworach HF, HCl i wodorotlenków alkalicznych (przy dużym nadmiarze alkaliów) oraz w stopionych alkaliach. Świeżo strącony oraz suszony w niższych temperaturach rozpuszcza się także w kwasie winowym i w roztworach kwaśnych winianów alkalicznych.

Wymagania techniczne

	ZN-54/MPCh/ BP-223	ЦМТУ 3242-52 Sojuzchimexport		Baker
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość Sb_2O_3 min., %		99,5	98,5	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) chlorki (Cl)	0,1			0,005
2) siarczany (SO_4)				0,010
3) metale ciężkie (Pb)	wg przep.	0,01	0,05	0,050
4) żelazo (Fe)		0,005	0,01	0,005
5) arsen (As)	0,002	0,1	0,3	0,20
6) metale niestrącalne H_2S (siarczany)		0,1	0,5	

[1)] P. odsyłacz 1 na str. 104 oraz Gmelin, Nr systematyczny **18** (Sb), Część B, str. 503.

[2)] Badanie czystości p. Farmakopea Polska III, str. 580.

Otrzymywanie

1) $SbCl_3$ rozpuszcza się [1] w małej ilości stęż. HCl i otrzymany roztwór wlewa do wody. Osad wielokrotnie przemywa się przez dekantację wodą, następnie kilka razy gotuje z rozc. NH_4OH, aż roztwór będzie wolny od chloru, znowu przemywa wodą przez dekantację, sączy, przemywa wodą na sączku i suszy.

W ten sam sposób można otrzymać Sb_2O_3 i z innych związków Sb.

2) 230 g $SbCl_3$ rozpuszcza się [2] w roztworze złożonym z 200 ml stęż. HCl (cz.) i 200 ml wody; otrzymany roztwór wlewa się powoli do wrzącego roztworu 1 kg krystalicznego Na_2CO_3 (cz.) w 5 l wody. Ciecz gotuje się do chwili, gdy przestanie wydzielać się CO_2, zlewa ciecz znad osadu, osad odsącza i przemywa gorącą wodą, aż usunie się z niego jony Cl^-. Suszy się w suszarce w temp. 150 °C do stałego ciężaru. Uzyskuje się ok. 140 g preparatu (wydajność 95%).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się na gorąco w 30 ml NaOH (1,3), dodaje 70 ml HNO_3 (1,151), chłodzi, sączy i do przesączu dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Roztwór może być najwyżej lekko mętny, lecz nie powinien zawierać osadu.

2. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się na gorąco w 30 ml NaOH (1,3), rozcieńcza 20 ml wody i do roztworu wprowadza H_2S. Nie powinien powstać ani biały, ani czarnobrunatny osad.

3. Arsen. Roztwór 1 g preparatu w 3 ml HCl (1,19) nie powinien ściemnieć w ciągu godziny po dodaniu 3 ml roztworu 5-proc. $SnCl_2$.

Antymonylo-potasowy winian

$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

(Winian antymonylo-potasowy [3], emetyk)

Stibio-kalium tartaricum, tartarus emeticus, tartarus stibiatus — Сурьмяновиннокислый калий, антимонилтартрат калия, винокислый антимонилкалий, рвотный камень — Antimony potassium tartrate, potassium antimonyltartrate, tartar emetic — Brechweinstein, weinsaures Antimon-Kalium, Antimonylkalium-tartrat, Kaliumantimontartrat

C. cz. 333,93

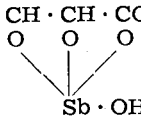
Własności

Bezbarwne, wietrzejące na powietrzu kryształy lub biały proszek. Gęstość 2,60 (20 °C). Ogrzewany do temp. 100 °C traci 2,81% wody, (teoret. zawartość wody krystalizacyjnej 2,71%), a przez dłuższy czas w temp. (200—220 °C) traci 7,4 do 7,7%. W temp. ok. 240 °C zaczyna się rozkładać. W 100 g H_2O

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 547.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 76.

[3] Wg H. Reihlena i E. Hezla (*Ann.* **487**, 216 (1931) substancję tę należałoby nazywać winianem potasowo-antymonawym, gdyż przypisują jej wzór:



rozpuszcza się 5,8 g bezw. soli w temp. 10 °C, a 35 g w temp. 80 °C. Rozpuszcza się także w glicerynie, nie rozpuszcza w alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	RN-60/MPCh/-1887 Cz. d. a.	RN-60/MPCh/-1887 Cz.	BTY MXII 2928-51[1] Cz.	B. D. H. AnalaR
Zawartość głównego składnika min., %	99,9	98,0	99	99,9[2]
pH 5-proc. roztworu	4,0—4,1	nie norm.		4,0—4,1
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,01	
2) wilgoć	0,1	nie norm.		0,1
3) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,025	
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001		0,0005
6) arsen (As)	0,0008	0,002	0,002	0,0008

Otrzymywanie

100 g świeżo strąconego i dobrze wymytego Sb_2O_3 gotuje[1] się z roztworem 125 g kwaśnego winianu potasowego w 1 l wody dopóty, dopóki Sb_2O_3 nie rozpuści się, uważając przy tym, aby gęstość roztworu w czasie rozpuszczania nie przekraczała 1,08—1,09. Po rozpuszczeniu się Sb_2O_3 ciecz odparowuje się do gęstości 1,125 i pozostawia do wykrystalizowania się preparatu. Kryształy odsącza się i suszy między arkuszami bibuły. Uzyskuje się ok. 140 g (wydajność 62% w stosunku do Sb_2O_3).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,8 g wysuszonego preparatu (p. próba 2) rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 5 g winianu sodowo-potasowego, 1 g $NaHCO_3$ i miareczkuje 0,1 n J_2. 1 ml 0,1 n J_2 odpowiada 0,01625 g $K(SbO)C_4H_4O_6$.

2. Wilgoć. 5 g preparatu suszy się w temp. 100 °C przez 1 godz. Strata masy nie powinna przekraczać 5 mg.

3. Roztwór. Roztwór 10 g preparatu w wodzie, rozcieńczony do 200 ml, powinien być bezbarwny i klarowny.

4. Ołów. 2 g preparatu rozpuszcza się w 42 ml wody, dodaje 7 ml 5 n NaOH i 1 ml 1,5 m KCN, miesza i dodaje 2 grople 0,5 m Na_2S. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia kontrolnej próby zawierającej 0,005 mg Pb^{2+}.

5. Arsen. P. Badanie czystości $SbCl_3$.

Arsen

As

Arsenicum, Arsenum — Мышьяк — Arsenic — Arsen

C. at. 74,92

Własności

Szare, kruche, o silnym połysku metalicznym, romboedryczne kryształy. Twardość wg skali Mohsa 3,5, gęstość 5,727 (20 °C)[3]. Sublimuje w temp.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 198.
[2] Po wysuszeniu.
[3] Z rentgenowskich oznaczeń: 5,792 (W. Trzebiatowski i E. Bryjak, p. odsyłacz 2, str. 108).

615 °C, lecz zaczyna parować już powyżej temp. 100 °C. Topi się w temp. 814 °C pod ciśn. 36 Atm. Na powietrzu pokrywa się warstewką tlenków i traci połysk. W temp. 200 °C fosforyzuje przy dostępie powietrza. Rozpuszcza się w wodzie królewskiej, HNO_3 i gorącym H_2SO_4. As oraz wszystkie jego związki są *trujące.*

Istnieje jeszcze odmiana niemetaliczna, żółta, regularna, otrzymywana przez szybkie ochłodzenie par As, o gęstości 1,97 (20 °C), rozpuszczalna w CS_2, która na świetle słonecznym w czasie krótszym niż 1 min przechodzi w odmianę szarą.

Wymagania techniczne wg ZN-61/MPCh/(projekt)

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość As min., %	99,9	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nielotne	0,1	0,2
2) ołów (Pb)	0,0005	0,001
3) żelazo (Fe)	0,005	0,01
4) chlorki (Cl)	0,002	0,005
5) siarczki (SO_4)	0,01	0,03

Otrzymywanie

1) Handlowy preparat jest zwykle pokryty [1] warstewką tlenków. Usuwa się ją przez gotowanie z 10—15-proc. $K_2Cr_2O_7$ i niewielką ilością H_2SO_4, następnie dobrze przemywa wodą, alkoholem, eterem i suszy. As_2O_3 można też usunąć przez ogrzewanie w strumieniu CO_2 do temp. 365 °C.

2) Zupełnie czysty As otrzymuje się przez kilkakrotną sublimację. Jeśli jednak As zawiera Sb, nie uwolni się go od niego. W takim przypadku wychodzi się z arsenianu magnezowo-amonowego [2]. W tym celu do roztworu H_3AsO_4 lub Na_3AsO_4 (cz.) dodaje się $MgCl_2$ (cz. d. a.) i roztwór powoli alkalizuje NH_4OH. Pierwszą frakcję osadu odrzuca się i zbiera środkową, którą po przemyciu rozpuszcza się w HCl i znowu strąca przez powolne dodawanie amoniaku. Zebraną środkową frakcję przemywa się, suszy, miesza z węglem z cukru i ogrzewa, najlepiej w próżni, przy czym As ulatnia się.

Arsenowodór

AsH_3

(Arseniak)

Arsenicum (arsenum) hydrogenatum — Мышьяковистый водород, арсин — Arsine, hydrogen arsenide, arsenic trihydride — Arsenwasserstoff, Arsin

C. cz. 77,95

Własności

Bezbarwny gaz o nieprzyjemnym zapachu czosnku. *Silnie trujący.* Tt. 116,3 °C, tw. 54,8 °C (z pomiarów prężności pary — 62,4 °C). Ogrzany roz-

[1] Vanino, t. I, str. 219.

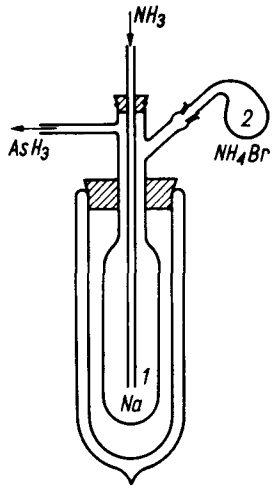
[2] N. A. Orlow: *Chem. Ztg.* **25**, 290 (1901); p. też A. de Passillé: *Compt. rend.* **198**, 1781 (1934); W. Trzebiatowski i E. Bryjak: *Z. anorg. Chem.* **238**, 255 (1938).

kłada się na As i H_2 (całkowicie dopiero >500 °C). Rozkłada się także na świetle. Łatwo utlenia się. W wodzie nieco rozpuszcza się; odczyn wody jest obojętny.

Otrzymywanie

1) Roztwór As_2O_3 w HCl wlewa się do rozcieńczonego H_2SO_4, do którego dodano granulki Zn. Wywiązujący się gaz zawiera najwyżej 25% AsH_3.

2) Czysty AsH_3 otrzymuje się[1] wychodząc z Na_3As. W tym celu do naczynia *1* (rys. 2) wprowadza się potrzebną ilość Na, na którym konden-



Rys. 2. Otrzymywanie AsH_3 (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 530, rys. 206)

suje się suchy NH_3. Następnie dodaje się potrzebną ilość sproszkowanego As i przez obrócenie bocznego naczynia *2* wprowadza odważoną ilość suchego NH_4Br. Zachodzi reakcja

$$Na_3As + 3\,NH_4Br = 3\,NaBr + 3\,NH_3 + AsH_3$$

Uchodzący gaz przemywa się wodą, suszy nad P_2O_5 i skrapla ciekłym powietrzem. Kondensat oczyszcza się przez destylację w próżni.

3) Otrzymywanie z Zn_3As_2[2]. W przykrytym tyglu stapia się obliczoną ilość cynku i dodaje część wyliczonej ilości As. Oziębiony stop proszkuje się, miesza z resztą As i znowu stapia w zakrytym tyglu. Po oziębieniu i rozdrobnieniu wrzuca się stop do kolby zaopatrzonej we wkraplacz i rurkę odpływową z kurkiem. Z kolby usuwa się powietrze za pomocą H_2, wprowadza przez wkraplacz uprzednio wygotowany 30-proc. H_2SO_4. Otrzymany gaz, zawierający do 0,5% obcych gazów, przemywa się roztworem KOH, suszy za pomocą stałego KOH i P_2O_5, kondensuje i destyluje w próżni w niskiej temperaturze.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 530. Inna metoda, p. W. L. Jolly i J. E. Drake: *Inorganic Syntheses*, t. VII, str. 41.

[2] Vanino, t. I, str. 219.

Arsenowy kwas

$H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

(Ortoarsenowy kwas)

Acidum arsenicicum (arsenicum) — Мышьякова кислота — Arsenic acid, orthoarsenic acid — Arsensäure

C. cz. 150,95

Własności

Przezroczyste, rombowe kryształy w kształcie płytek lub słupków, rozpływające się na powietrzu. Tt. 35,5—36 °C. Kwas ten ogrzewany przez dłuższy czas do temp. 100 °C staje się bezwodny, w temp. 140—180 °C przechodzi w $H_4As_2O_7$, w temp. 200—206 °C — w $HAsO_3$, a w temp. ok. 300 °C — w As_2O_5. Należy do średnio mocnych kwasów ($K_1 = 5{,}62 \cdot 10^{-3}$ w temp. 18 °C). Na skórze pozostawia pęcherze, jak po oparzeniu. W wodzie b. dobrze rozp.: w 100 g wody w temp. 20 °C rozpuszcza się 630 g bezw. kwasu (86,3-proc. roztwór) [1]. Rozpuszcza się w alkoholu i glicerynie.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-/ZKSChem-MPCh/projekt	
	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość H_3AsO_4 min., %	80—84	80—84
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) As_2O_3	0,02	0,1
2) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,02
3) żelazo (Fe)	0,01	0,02
4) chlorki (Cl)	0,005	0,02
5) azotany (NO_3)	0,005	0,01
6) siarka (SO_4)	0,01	0,03
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych ($CaSO_4$)	0,1	0,2

Otrzymywanie [2]

200 g As_2O_3 (cz.), wielkości ziarn grochu, powoli ogrzewa się w retorcie z tubusem z 200 ml HNO_3 (1,38; cz.) do chwili ustania wydzielania się tlenków azotu. Ciecz zlewa się znad nieprzereagowanego As_2O_3 i po dodaniu jeszcze 100 ml HNO_3 odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w małej ilości wody i odparowuje do konsystencji syropu. Ciecz pozostawia się w zamkniętym naczyniu w chłodnym miejscu (15 °C) i dodaje, jeśli to możliwe, kryształek $H_3AsO_4 \cdot 1/2H_2O$. Jeśli stężanie roztworu było właściwe, otrzymuje się piękne, duże kryształy, które suszy się na porowatych talerzach. Jeśli zaś krystalizacja przebiegała za szybko, odsącza się je i lekko podgrzewając roztapia, po czym powoli chłodzi i uzyskuje duże kryształy.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 131.
[2] L. Vanino, t. I, str. 225.

Arsenu pięciosiarczek

As_2S_5

(Siarczek arsenowy)

Arsenicum (arsenum) pentasulfuratum — Пятисернистый мышьяк, сульфид мышьяка (V) — Arsenie pentasulphide (albo pentasulfide) — Arsenpentasulfid, Diarsenpentasulfid

C. cz. 310,16

Własności

Żółty, nieco jaśniejszy od As_2S_3, bezpostaciowy proszek. Ogrzewany topi się, a w wyższej temp. (500 °C) rozkłada na As_2S_3 i S. W wodzie nierozp. Gotowany z wodą rozkłada się na As_2O_3, S i As_2S_3. Rozpuszcza się w roztworach alkaliów i siarczków alkalicznych.

Otrzymywanie [1]

Gdy na zakwaszony kwasem solnym roztwór H_3AsO_4 działa się gazowym H_2S, strąca się mieszanina As_2S_5, As_2S_3 i S. Czysty As_2S_5 otrzymuje się, gdy do roztworu H_3AsO_4 doda się podwójną objętość HCl (1,19), roztwór oziębi lodem i przez godzinę przepuszcza szybki strumień H_2S. Osad przemywa się wodą, alkoholem i suszy w temp. 100 °C.

U w a g a. *Należy uważać, aby roztwór nie ogrzał się i dlatego już przy dodawaniu stęż. HCl należy roztwór chłodzić, aby część H_3AsO_4 nie zredukowała się.*

Arsenu pięciotlenek

As_2O_5

(Tlenek lub bezwodnik arsenowy)

Acidum arsenicicum (arsenicum) anhydricum — Мышьяковый ангидрид, пятиокись мышьяка — Arsenic pentoxide, arsenic acid anhydride — Arsenpentoxyd, Diarsenpentoxyd, Arsensäureanhydrid

C. cz. 229,84

Własności

Biała, bezpostaciowa substancja o gęstości 4,32, rozpływająca się na powietrzu. Ogrzewana powyżej temp. 400 °C rozkłada się na As_2O_3 i O_2. W wodzie i alkoholu rozp. Z wodą powoli łączy się na H_3AsO_4. *Trująca.*

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 538.

Arsenu pięciotlenek

Wymagania techniczne

Gatunek	B.D.H. Cz.	Baker An. reag.	Rosin	ZN-61/projekt Cz. d. a.	ZN-61/projekt Cz.
Zawartość As_2O_5 min., %	97	99,0	98,5	99,0	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w amoniaku		0,010	0,02	0,02[1])	0,05
2) chlorki (Cl)		0,002	0,005	0,002	0,005
3) siarczany (SO_4)			0,03	0,03	0,05
4) azotany (NO_3)		0,001	0,02	0,005	0,01
5) tlenek arsenawy (As_2O_3)	0,2	0,02	0,10	0,1	0,2
6) ołów (Pb)		0,010	0,010	0,005	0,01
7) żelazo (Fe)	0,1	0,005	0,010	0,01	0,02
8) metale niestrącalne H_2S (SO_4)		0,20	0,20	0,2	0,5
9) siarczki (S)		0,001			

Otrzymywanie

Każdy kwas arsenowy (orto, meta i piro) ogrzewany do temp. 250—300 °C przechodzi w As_2O_5. Można jednak As_2O_3 (cz.) ogrzewać z HNO_3 (cz. d. a.) (p. otrzymywanie H_3AsO_4), produkt reakcji odparować do sucha, wysuszyć w eksykatorze, rozetrzeć na proszek i wyprażyć w temp. 280—300 °C. Ze 100 g As_2O_3 otrzymuje się 170 g As_2O_5 (97%).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość As_2O_5. 0,5—0,7 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Do 25 ml roztworu dodaje się 25 ml wody, 10 ml HCl, ogrzewa do temp. ok. 50 °C, dodaje 3 g KJ i kolbę zamyka. Po 20 min chłodzi się, rozcieńcza 25 ml wody i miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ używając przy końcu miareczkowania skrobi jako wskaźnika. Należy wykonać ślepą próbę i wprowadzić poprawkę. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,005746 g As_2O_5.

2. Substancje nierozp. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i przez godzinę ogrzewa na łaźni wodnej. Osad odsącza się, przemywa dobrze wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

3. Chlorki. Do roztworu 0,4 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Azotany. Rozpuszcza się 0,25 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 5 mg NaCl i 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22), a następnie 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie nie powinno znikać całkowicie w ciągu 10 min.

5. Siarczany. 3 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml wody, dodaje 2 ml HCl i ewentualnie sączy. Po ogrzaniu do wrzenia dodaje się 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia przez noc. Osad sączy się, przemywa i praży. Nie powinno go pozostać więcej niż 2,5 mg.

6. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 5 ml gorącej wody, dodaje 10 ml stęż. HBr i odparowuje do sucha na łaźni wodnej pod wyciągiem. Pozostałość ogrzewa się z 2 ml HCl do rozpuszczenia, rozcieńcza 25 ml wody, nasyca H_2S, sączy, osad przemywa ok. 10 ml wody zawierającej 3 krople H_2SO_4 i nieco H_2S. Przesącz odparowuje się do sucha i praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg (po uwzględnieniu osadu w 10 ml HBr). Osad zachowuje się do oznaczenia Fe.

[1]) Nierozpuszczalne w H_2O.

7. *Arsen (trójwartościowy).* Roztwór 2 g preparatu w 25 ml wody słabo alkalizuje się (wobec lakmusu) 10-proc. roztworem NaOH, dodaje 2 krople HCl, rozpuszcza 1 g $NaHCO_3$ i miareczkuje 0,1 n J_2, używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $J_2 = 0{,}00495$ g As_2O_3.

8. *Metale ciężkie* 0,2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml gorącej wody, dodaje 10 mg Na_2CO_3, 5 ml HBr i odparowuje do sucha pod wyciągiem. Osad ponownie odparowuje się z 5 ml wody i 5 ml HBr. Pozostałość ogrzewa się z 0,5 ml HCl, rozcieńcza wodą do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie zawierającej 0,02 mg Pb^{2+} i przyrządzonej tak samo jak roztwór badany.

9. *Żelazo.* Osad z próby 6 (metale alkaliczne) zwilża się 2 ml HCl, dodaje 2 ml wody oraz kilka kropli HNO_3 i powoli odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 1 ml HCl i rozcieńcza wodą do 50 ml. Do 20 ml roztworu dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza wodą do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Fe^{3+}.

Arsenu trójbromek

$AsBr_3$

(Bromek arsenawy)

Arsenicum (arsenum) tribromatum — Трёхбромистый мышьяк, бромид мышьяка (III) — Arsenic tribromide — Arsentribromid

C. cz. 314,65

Własności

Bezbarwne, higroskopijne i dymiące na wilgotnym powietrzu kryształy o gęstości 3,397 (25 °C) [1]. Tt. 31,1 °C, tw. 221 °C. Woda rozkłada go na As_2O_3 i HBr. Rozpuszcza się w HCl, HBr, CS_2, eterze, benzenie, węglowodorach. *Silnie trujący.*

Otrzymywanie [2]

1) Przez bezpośrednie łączenie się As z Br_2. W rurze ze szkła jenajskiego umieszcza się łódkę ze sproszkowanym As. Przez rurę przepuszcza się strumień suchego N_2, który uprzednio przepływa przez płuczkę z bromem. Rura jest nachylona w stronę odbieralnika i połączona z nim za pomocą przedłużacza, który uszczelnia się papierem azbestowym. Rurę ogrzewa się do rozpoczęcia reakcji. Produkt reakcji miesza się ze sproszkowanym As i destyluje z odbieralnika.

2) Z arszeniku, siarki i bromu. 26,5 g As_2O_3, 6 g S i 64 g Br_2 ogrzewa się pod wyciągiem w kolbie [3] poj. 300 ml na łaźni wodnej. Zachodzi reakcja

$$2\,As_2O_3 + 3\,S + 6\,Br_2 = 4\,AsBr_3 + 3\,SO_2$$

---

[1] Gmelin (nr systematyczny 17, 8 wyd., str. 394) podaje: d_4^{50} (ciekły) 3,3282, d_4^{75} 3,2623 i d_4^{100} 3,1995; P. W. Schenk (p. Brauer, t. I, str. 533) podaje d_4^{15} 3,66.

[2] P. W. Schenk (p. odsyłacz 1).

[3] połączonej z chłodnicą zwrotną.

Po upływie ok. 7 godz unoszące się pary już nie zawierają bromu. Produkt reakcji sączy się przez ogrzany szklany tygiel sączący. Preparat można dalej oczyszczać przez destylację. Wydajność ok. 70%.

Arsenu trójchlorek

$AsCl_3$

(Chlorek arsenawy)

Arsenicum (arsenum) trichloratum — Трёххлористый мышьяк, хлорид мышьяка (III) — Arsenic trichloride, butter of arsenic — Arsentrichlorid

C. cz. 181,28

Własności

Bezbarwna, oleista ciecz dymiąca na powietrzu. *Silnie trująca* (także poprzez skórę!). Gęstość d_4^{15} 2,1715, d_4^{25} 2,1497, d_4^{50} 2,0960, d_4^{80} 2,0296. Tt. — 18 °C, tw. 130,2 °C. Rozp. w wodzie: 1 mol można rozpuścić w 9 molach wody ($d = 1{,}53$), a ten roztwór rozcieńczyć jeszcze 9 molami wody ($d = 1{,}346$). Dalsze rozcieńczanie powoduje strącanie się As_2O_3. Rozpuszcza się w HCl, $CHCl_3$, CCl_4, alkoholu, eterze, olejach i tłuszczach. Jest rozpuszczalnikiem dla J_2, S, P, jodków alkalicznych.

Wymagania techniczne wg ZN-61/MPCh/-projekt

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $AsCl_3$ min., %	99,5	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) pozostałość po prażeniu	0,001	0,005
2) siarczany (SO_4)	0,001	0,005
3) żelazo (Fe)	0,001	0,005

Otrzymywanie

1) Z pierwiastków. Ponad sproszkowanym [1] As umieszczonym w łódce, znajdującej się w rurze z jenajskiego szkła lub w retorcie z tubusem, przepuszcza się suchy Cl_2. Arsen zwykle sam się zapala i pali w strumieniu Cl_2. Czasem jednak trzeba rurkę lekko podgrzać. Produkt reakcji poprzez dłuższą rurę, działającą jako chłodnica, dostaje się do kolby destylacyjnej służącej za odbieralnik. Po dodaniu nieco sproszkowanego As (w celu związania Cl_2) produkt reakcji poddaje się destylacji frakcyjnej.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 532.

2) Z As_2O_3, S_2Cl_2 i Cl_2. Do kolby [1] zawierającej 140 g As_2O_3 i 100 g S_2Cl_2 wprowadza się suchy Cl_2. Gdy większa część As_2O_3 przereaguje, dodaje się jeszcze 60 g As_2O_3 i dalej wprowadza Cl_2. Zachodzi reakcja

$$4\,As_2O_3 + 3\,S_2Cl_2 + 9\,Cl_2 = 8\,AsCl_3 + 6\,SO_2$$

Gdy reakcja dobiegnie końca (ustaje wydzielanie się SO_2), dodaje się nieco metalicznego As i destyluje (zastępując chłodnicę zwrotną nasadką destylacyjną).

3) Z As_2O_3 i HCl. Przez rurkę [2] z molibdenowego szkła, w której znajduje się 30 g As_2O_3 i którą ogrzewa się do temp. 200 °C, przepuszcza się wolno strumień gazowego HCl. Produkty reakcji (H_2O i $AsCl_3$) zbierają się w odbieralniku i rozdzielają na 2 warstwy, z których dolna zawiera $AsCl_3$. Trójchlorek arsenu po oddzieleniu od wody (w rozdzielaczu) poddaje się 2-krotnej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję środkową. Wydajność ok. 40 g (55%).

Arsenu trójjodek

AsJ_3

(Jodek arsenawy)

Arsenicum (arsenum) trijodatum — Трёхиодистый мышьяк, иодид мышьяка (III) — Arsenic triiodide — Arsentrijodid

C. cz. 455,63

Własności

Pomarańczowoczerwone kryształy w kształcie płytek, wykazujące skłonność do sublimowania poniżej 100 °C (w próżni). Gęstość [3] d_4^{20} 4,688. Tt. 141,8 °C, tw. ok. 400 °C. Ciekły AsJ_3 jest barwy czerwonej. W wodzie rozpuszcza się, nie ulega szybko hydrolizie i może być z niej odzyskany bez zmiany. Rozpuszcza się w CS_2, $CHCl_3$, benzenie, tuluenie i ksylenie, nieco mniej w alkoholu i eterze. Mało rozp. w stęż. HCl. Z tlenem powietrza powoli reaguje rozkładając się na As_2O_3 i J_2.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT/POCh/Tow/50/63 Cz.	B.D.H. (Cz.)
Zawartość AsJ_3 min., %	98,0	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nielotne	0,008	0,05
2) substancje nierozp. w H_2O	0,01	
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,01
4) żelazo (Fe)	0,002	0,002
5) metale ciężkie (Pb)	0,005	

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 532.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 358.
[3] Obliczona z objętości molowej (Gmelin, Nr systematyczny **17**, str. 408).

Otrzymywanie

1) Z pierwiastków. Roztwór J_2 w CS_2 lub eterze [1] gotuje się z nadmiarem sproszkowanego As (przy użyciu chłodnicy zwrotnej) do zaniku barwy jodu, szybko sączy się i krystalizuje. Z ługu pokrystalicznego po dalszym stężaniu można uzyskać jeszcze pewną ilość kryształów. Kryształy przekrystalizowuje się z CS_2 lub eteru.

2) Z As_2O_3, J_2 i S. Postępuje się jak [1] przy otrzymywaniu $AsBr_3$, z tym, że zamiast Br_2 bierze się 102 g J_2. Po 14 godz ogrzewania preparat można przekrystalizować jak wyżej.

3) Z $AsCl_3$, KJ i HCl. Roztwór 14 g As_2O_3 w 200 ml stęż. HCl miesza się [2] z roztworem 70 g KJ w 70 ml wody. Osad AsJ_3 pozostawia się w roztworze przez 4 lub 5 min, sączy i suszy. Od KCl uwalnia się przez rozpuszczenie w CS_2 i odparowanie rozpuszczalnika. Uzyskuje się 57 g czystego preparatu. Wydajność 90%.

Arsenu trójsiarczek

As_2S_3

(Siarczek arsenawy)

Arsenicum (arsenum) trisulfuratum — Трёхсернистый мышьяк, сульфид мышьяка (III) — Arsenic trisulphide (albo sulfide) — Arsentrisulfid, Diarsentrisulfid

C. cz. 246,04

Własności

Żółta, bezpostaciowa substancja o gęstości 2,76, topniejąca w temp. ok. 300 °C i wrząca (bez dostępu powietrza) w temp. ok. 700 °C. W wodzie prawie nierozp. ($I_r = 4 \cdot 10^{-29}$ w temp. 18 °C). Rozpuszcza się w alkoholu, w roztworach: alkaliów, siarczków alkalicznych i węglanu amonowego. W przyrodzie występuje w postaci krystalicznej jako aurypigment o gęstości d^{25} 3,46 i tt. 325 °C.

Wymagania techniczne

	WWT/POCh/Tow/48/63	WWT/POCh/Tow/47/63
Gatunek	Cz. (żółty)	Cz. (czerwony)
Zawartość As_2S_3, min., %	98,5	98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) pozostałość po prażeniu	0,001	0,001
2) chlorki (Cl)	0,005	0,005
3) żelazo (Fe)	0,008	0,008
4) miedź (Cu)	0,001	0,001

Otrzymywanie [3]

12 g As_2O_3 rozpuszcza się w 25 ml 25-proc. NaOH i otrzymany roztwór arseninu sodowego nasyca się H_2S. Roztwór tiosoli wlewa się do 50 ml HCl (1,12; cz.). Osad As_2S_3 odsącza się, przemywa wodą, aż usunie się jony chlorkowe i suszy w próżni. Wydajność 15 g.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 533.
[2] J. C. Bailar, p. *Inorganic Syntheses*, t. I, str. 103.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 357; p. też Supniewski, str. 306.

Arsenu trójtlenek

As_2O_3

(Tlenek lub bezwodnik arsenawy, arszenik)

Acidum arsenicosum, arsenicum (arsenum) trioxydatum, arsenicum album — Мышьяковистый ангидрид, трёхокись мышьяка — Arsenous acid (anhydride), arsenous oxide, arsenic trioxide, white arsenic — Arsentrioxyd, weisser Arsenik, Diarsentrioxyd

C. cz. 197,84

Własności

Występuje w 2 odmianach krystalicznych (regularnej i jednoskośnej) i w bezpostaciowej. Odmianą trwałą jest odmiana regularna o tt. 275 °C. Powyżej temp. 200 °C odmianą trwałą jest odmiana jednoskośna o tt. 315 °C. Odmiana bezpostaciowa jest trwała powyżej temp. 310 °C; jest to biała, szklista masa o gęstości 3,71, przechodząca pod wpływem wilgotnego powietrza w krystaliczną postać. As_2O_3 wrze w temp. 465 °C, lecz już w temp. 195 °C sublimuje w strumieniu N_2.

Odmiana bezpostaciowa rozpuszcza się w wodzie lepiej niż krystaliczna, lecz rozpuszczalność ta nie jest duża (1,2% w temp. 0 °C, 3,3% w temp. 48 °C, 7,6% w temp. 100 °C), przy czym tworzy się bardzo słaby kwas arsenawy. Nieco rozpuszcza się w terpentynie, benzynie, benzenie, trochę lepiej w alkoholu, eterze i chloroformie. Rozpuszcza się w HCl, roztworach alkaliów i węglanów alkalicznych.

Nadzwyczaj silnie *trujący* i dlatego przy pracy z nim należy zachować jak największą ostrożność.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY[1]		B.D.H.	E. Merck	Baker	Rosin	ZN-61/projekt	
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	„Primary standard" An. Reag.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość As_2O_3, min., %	99,5	99,0	99,8		99,95 —100,05		99,8	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nierozp. w NH_4OH	0,02	0,04		0,01	0,010	0,01	0,005	0,05
2) substancje nielotne	0,05	0,2	0,025	0,01	0,020	0,02	0,02	0,05
3) chlorki (Cl)	0,01	0,03		0,002	0,005	0,005	0,002	0,005
4) siarczki (S)	brak		brak[2]	0,001	<0,001	0,001	0,001	0,003
5) ołów (Pb)			0,002		0,001	0,003	0,002	0,005
6) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,005
7) antymon, cyna, kadm (Sb)			wg przep.[3]	0,0075	0,002	0,010		
8) substancje organiczne						brak		

[1] Kariakin i Angiełow, str. 69.

[2] 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml 5 n NaOH oraz 15 ml wody i dodaje 1 kroplę roztworu octanu ołowiawego. Roztwór nie powinien ściemnieć.

[3] 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody i 2 ml 5 n HCl, strąca H_2S, sączy, osad przemywa wodą oraz rozpuszcza w 25 ml wody i 50 ml 5 n $(NH_4)_2CO_3$. Roztwór powinien być klarowny.

Otrzymywanie czystego preparatu z techn. As_2O_3

1) Do roztworu[1] 10 g NaOH w 35 ml wody, ogrzanego do temp. 60—70 °C i stale mieszanego mechanicznie, dodaje się 50 g As_2O_3 (techn.). Następnie wlewa się 35 ml wody; po 10—15 min sączy. Do przesączu, ochłodzonego do temp. pokojowej, ostrożnie wlewa się stale mieszając 35 ml H_2SO_4 (1,32). Gdy osad opadnie, odsącza się go, przemywa 120 ml wody i suszy. Uzyskuje się 40 g preparatu (80%).

2) 150 g As_2O_3 (techn.) rozpuszcza się[2] w 350 ml stęż. HCl i roztwór destyluje (pod wyciągiem) w strumieniu HCl do oziębianego odbieralnika. Destylat rozdziela się na 2 warstwy. Dolną warstwę, zawierającą $AsCl_3$, wytrząsa się z jednakową objętością[3] stęż. HCl (1,19) w celu usunięcia Sb. Czynność tę powtarza się tak długo, aż w warstwie wodnej nie będzie już można wykryć Sb[4]. Oczyszczony $AsCl_3$ wlewa się powoli z wkraplacza do 1 l wrzącej wody, którą silnie miesza się. Po ochłodzeniu osad As_2O_3 odsącza się, przemywa do usunięcia HCl i suszy.

Badanie czystości As_2O_3 gatunku „Primary standard" (wg Rosina)

1. Zawartość As_2O_3. 0,5 g preparatu suszy się przez 18 godz nad H_2SO_4, po czym naważkę 0,2 g, które rozpuszcza się w 25 ml wody i 5 ml 1 n NaOH ogrzewając (jeśli potrzeba) dla przyspieszenia rozpuszczania się. Chłodzi się, lekko zakwasza rozcieńczonym H_2SO_4, dodaje 40 ml nasyconego na zimno roztworu $NaHCO_3$ i miareczkuje 0,1 n J_2 używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n J_2 = 0,004946 g As_2O_3.

2. Substancje nierozp. w NH_4OH. 10 g preparatu ogrzewa się (przy użyciu chłodnicy zwrotnej) z 65 ml wody i 33 ml stęż. NH_4OH, aż As_2O_3 rozpuści się. Sączy się, osad przemywa gorącym, rozc. NH_4OH i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

3. Pozostałość po prażeniu. 5 g preparatu powoli praży się w platynowym lub kwarcowym tyglu pod wyciągiem. Pozostałości nie powinno być więcej niż 1,0 mg. Zachowuje się ją do oznaczenia Fe.

4. Substancje org. Substancja w czasie prażenia nie powinna ciemnieć.

5. Chlorki. Ogrzewając rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 5 ml 10-proc. NH_4OH i 15 ml wody, chłodzi, dodaje 5 ml HNO_3, rozcieńcza do 50 ml i sączy (jeśli potrzeba). Do 20 ml przesączu dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,01 mg Cl^- i po 1 ml NH_4OH, HNO_3 i $AgNO_3$.

6. Siarczki. 1 g As_2O_3 rozpuszcza się w 10 ml 1 n NaOH i dodaje kroplę 0,5 n $Pb(CH_3COO)_2$. Zabarwienie powinno być takie jak roztworu 10 ml 1 n NaOH po dodaniu 1 kropli 0,5 n $Pb(CH_3COO)_2$.

7. Antymon. Do rozdzielacza wlewa się 5 ml mieszaniny złożonej z 10 obj. HCl i 6 obj. wody, potem dodaje 0,10 g As_2O_3, mocno wstrząsa, aż As_2O_3 rozpuści się, i dodaje 1 ml wody. Do drugiego podobnego rozdzielacza wlewa się 4 ml mieszaniny HCl i wody (10 : 6), dodaje 0,01 mg Sb (0,188 g $SbCl_3$ lub 0,275 g $KSbO \cdot C_4H_4O_6$ rozpuszcza się w takiej ilości rozcieńczonego HCl (1 obj. : 4 obj.), aby otrzymać 100 ml; 1 ml = 0,1 mg Sb) i rozcieńcza rozc. HCl do 6 ml. Do każdego rozdzielacza dodaje się

[1] Kariakin i Angiełow, str. 69.

[2] C. W. Foulk i P. G. Horton: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 2416 (1929), p. też Brauer, t. I, str. 536 oraz odsyłacz 1.

[3] Albo z 2/3 objętości $AsCl_3$.

[4] Po oddestylowaniu głównej ilości rozpuszczonego $AsCl_3$ strąca się resztę siarkowodorem po silnym zakwaszeniu HCl. Sączy się, rozcieńcza i znowu wprowadza H_2S. Jeśli jest Sb, strąca się pomarańczowoczerwony osad. Jeśli Sb jest znikomo mało, osad pojawia się dopiero po 1-2-dniowym staniu.

po 0,2 ml 10-proc. $NaNO_2$ i miesza, dodaje po 5 ml wody, 5 ml roztworu 10 mg rodaminy B w 100 ml wody i po 15 ml toluenu lub benzenu. Wstrząsa się przez 1 min, pozostawia do rozwarstwienia i dolne, wodne warstwy odrzuca. Dodaje się po 10 ml 10-proc. HCl, wstrząsa przez 1 min, pozostawia do rozwarstwienia i znowu odrzuca warstwy dolne.

Warstwy toluenowe przenosi się do podobnych cylindrów, rozdzielacze przemywa (każdy) 5 ml toluenu, który przelewa się do odpowiednich cylindrów. Do cylindrów dodaje się toluenu do 25 ml i miesza. Fioletowoczerwone zabarwienie w cylindrze z As_2O_3 nie może być ciemniejsze niż w drugim cylindrze.

8. Żelazo. Do pozostałości po prażeniu (p. próba 3) dodaje się 2 ml HCl i 2 ml wody i powoli odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 2 ml HCl i rozcieńcza wodą do 50 ml. 20 ml roztworu rozcieńcza się do 50 ml, dodaje 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,02 mg Fe^{3+}, 2 ml HCl, 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN.

9. Ołów i inne metale. Do 1,00 g As_2O_3 dodaje się 25 mg Na_2CO_3, 10 ml wody, 10 ml HCl i odparowuje do sucha pod wyciągiem (!). Ścianki parowniczki zmywa się 3 ml HCl i 3 ml wody i ponownie odparowuje. Pozostałość zwilża się 1 ml 1 n CH_3COOH i dobrze ługuje 10 ml gorącej wody. Przenosi się do cylindra Nesslera, rozcieńcza do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze przyrządzonym w następujący sposób: 0,03 mg Pb^{2+}, 25 mg Na_2CO_3, 10 ml wody i 13 ml HCl odparowuje się do sucha (tylko 1 raz) i dalej postępuje jak z badanym As_2O_3.

Azbest[1]

Асбест — Asbestos — Asbest

Własności

Jest to zasadniczo ortokrzemian magnezowo-wapniowy o przybliżonym wzorze $CaMg_3(SiO_4)_4$, mający postać białych, szarobiałych lub zielonawych, delikatnych, gładkich i miękkich włókien o różnej długości. W laboratorium chemicznym stosuje się je do sączenia. Do tego celu używa się włókien o długości od 0,4 do 1 cm.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY 123-52[2]		E. Merck	Rosin
	„do tygli Goocha"	„włóknisty"	LAB	Acid washed
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje rozp. w HCl	1	2	1[3]	0,5
2) substancje rozp. w H_2O	1	3	0,5	0,2
3) straty prażenia	1	2		
4) straty suszenia w temp. 105°C			0,1	
5) substancje rozp. w 5-proc. NaOH			1	
Kwasowość				wg przep.

[1] Do tygli Goocha.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 84.
[3] W 5-proc. HCl.

Oczyszczanie azbestu technicznego [1]

1) W dużej zlewce porcelanowej zalewa się 500 g włóknistego azbestu roztworem 500 g NaOH w 3 ml wody, zlewkę przykrywa się i ogrzewa do temp. 60—70 °C na łaźni wodnej przez 4—5 dni. Odsącza się, przemywa 4 razy wodą, gotuje z wodą, znowu sączy i przemywa 5 razy wodą. Azbest przenosi się do dużej zlewki i powtarza się 3 razy powyższe czynności, stosując zamiast roztworu NaOH najpierw roztwór 650 ml HCl (1,19) w 2,65 l wody, potem roztwór 2 l HCl (1,19) w 2 l wody i w końcu roztwór 830 ml HNO_3 (1,37—1,40) w 2,5 l HCl (1,19). Azbest przemywa się, odsącza i sprawdza jego czystość. Gdy jest czysty, przenosi się go do porcelanowej parownicy, suszy i praży w temp. 1000 °C, po czym przez 2—3 dni przechowuje w słoju przykrytym bibułą. Azbest nasiąka wilgocią i staje się elastyczny. Wydajność 170 g (35%).

2) Mniej czysty preparat uzyskuje się, gdy 250 g włóknistego azbestu ogrzewa się przez 2 dni z roztworem 100 ml HCl (1,19) w 150 ml wody, sączy, przemywa, aż usunie się HCl, i suszy w temp. 40—50 °C. Wydajność 200 g (80%).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje rozp. w HCl. Do 3 g azbestu w kolbie dodaje się 75 ml mieszaniny, złożonej z 1 obj. HCl (35—38%) i 6 obj. wody, i ogrzewa do wrzenia. Następnie chłodzi się, rozcieńcza wodą do 75 ml i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje do sucha i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 10 mg.

2. Kwasowość. 2 g azbestu ługuje się 50 ml wody przez 15 min na łaźni wodnej, rozcieńcza ciecz do 60 ml i sączy. Przesącz powinien być obojętny wobec lakmusu.

3. Substancje rozp. w wodzie. Odparowuje się 30 ml przesączu z poprzedniego badania i suszy w temp. 105 °C przez 1 godz. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

Azbest palladowany

Палладированный асбест — Asbestos palladised — Palladium-asbest

Otrzymywanie [2]

1 g palladu rozpuszcza się w wodzie królewskiej, odparowuje do sucha na łaźni wodnej i pozostałość rozpuszcza w możliwie małej ilości wody. Do tego roztworu dodaje się kilka mililitrów nasyconego na zimno roztworu mrówczanu sodowego, a następnie dodaje się Na_2CO_3 do odczynu silnie zasadowego oraz 1 g włóknistego azbestu, podsusza łagodnie ogrzewając i suszy w końcu na wrzącej łaźni wodnej. Zwilża się wodą, przemywa dokładnie i znowu suszy. Ciemno szary preparat zawiera ok. 50% Pd.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 84.
[2] Vanino, t. I. str. 779.

Azbest platynowany

Платинированный асбест — Asbestos platinised — Platinasbest

Otrzymymanie [1]

1) Azbest niskoprocentowy. Azbest nasyca się alkoholowym roztworem H_2PtCl_6 i gdy będzie możliwie równomiernie nasycony, zapala i miesza platynową łopatką w czasie palenia się.

2) Azbest wysokoprocentowy (5—10%). Azbest nasyca się wodnym roztworem H_2PtCl_6, lekko alkalizuje rozcieńczonym roztworem NaOH i redukuje Pt mrówczanem sodowym. Redukować najlepiej w piecu muflowym w temp. 300—400 °C. W końcu masę myje się zimną wodą w celu usunięcia soli sodowej i suszy w piecu muflowym uzyskując azbest barwy jasnoszarej.

Można także postąpić inaczej. Włóknisty azbest nasyca się roztworem H_2PtCl_6 i daje do nasyconego roztworu NH_4Cl. Azbest nasycony chloroplatynianem amonowym przenosi się na lejek i gdy ścieknie nadmiar cieczy, suszy i stopniowo ogrzewa do czerwonego żaru. Uzyskuje się azbest obficie przesiąknięty gąbką platynową, lecz o niezbyt równomiernym składzie.

Azbest sodowany

Натронный асбест, аскарит — Ascarite — Natronasbest

Wymagania techniczne

Wg ZN-56/MPCh/F-646 preparat gatunku cz. d. **a.** powinien pochłaniać CO_2 w ilości co najmniej 25%.

Otrzymywanie

Azbest włóknisty nasyca się możliwie jak najbardziej stężonym roztworem NaOH i suszy w temp. 150—180 °C. Po wysuszeniu kruszy się na ziarna wielkości ziarnka pszenicy i odsiewa pył [2].

Azot

N_2

Nitrogenium — Азот — Nitrogen — Stickstoff

C. cz. 28,013

Własności

Bezbarwny gaz, bez zapachu i smaku. 1 l w warunkach normalnych waży 1,25056 g. Gęstość ciekłego azotu wynosi ok. 0,87 w temp. —210 °C, a stałego w tej temp. ok. 0,88. Temp. kryt. —147,1 °C, tw. —195,81 °C, tt. —210,02 °C. Azot w wodzie jest mało rozp.: w 1 obj. wody o temp. 20 °C

[1] Vanino, t. I, str. 769; P. Haas, p. Brauer, tłum. ros., str. 716.
[2] P. też Supniewski, str. 394.

rozpuszcza się 0,0156 obj. azotu [1]. Kilka do kilkunastu razy lepiej rozpuszcza się w alkoholu metylowym i etylowym, eterze, acetonie, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 i innych rozpuszczalnikach org. Azot cząsteczkowy ze względu na dużą energię wiązania jest w temp. pokojowej gazem obojętnym i łączy się z H_2 czy niektórymi metalami dopiero w wyższej temperaturze. Wyjątkowo łączy się już w temp. pokojowej z Li tworząc Li_3N oraz z delikatnie sproszkowanym Ca tworząc Ca_3N_2. Związki metali z azotem — azotki.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-62/C-84912		GOST 9293-59			
			gazowy			ciekły
	I	II	elektro-próżniowy	I	II	
N_2 i gazy szlachetne min., % obj.	99,8	98,0	99,9	99,5	99	96
O_2 maks. % obj.	0,2	2,0	0,1	0,5	1,0	4

Wg PN-/M-69210 butla do N_2 powinna być barwy czarnej z brązowym paskiem i mieć napis w kolorze żółtym: **Azot N_2**.

Badanie czystości. P. PN-62/C-84912.

Otrzymywanie czystego azotu

1) Azot otrzymywany z powietrza zawiera oprócz gazów szlachetnych domieszkę tlenu, który usuwa się jednym z podanych [2] sposobów.

a) Azot przepuszcza się najpierw przez kolumnę z aktywną miedzią (p. miedź), którą utrzymuje się w temp. 170 °C. Można też użyć miedzi w postaci proszku lub drutu, lecz w tym przypadku trzeba ją ogrzewać do temp. 400—600 °C (powyżej 600 °C zaczyna się rozkład CuO). Następnie N_2 przepuszcza się przez płuczkę z 50-proc. KOH lub kolumnę z perełkami KOH, a w końcu suszy.

b) Do azotu wpuszcza się elektrolityczny H_2 w ilości kilku procent objętości N_2 i następnego dnia przepuszcza przez azbest platynowany, ogrzany do temp. 600 °C. Nadmiar H_2 usuwa się przepuszczając N_2 przez rurkę z CuO ogrzaną do czerwonego żaru. Można też azot (osuszony) skondensować w niskiej temperaturze i usunąć z niego gazowy H_2 za pomocą pompy próżniowej.

c) Azot przepuszcza się przez alkaliczny roztwór $Na_2S_2O_4$, przyrządzony w następujący sposób: do 300 ml zimnej wody, przy stałym przepuszczaniu N_2, dodaje się nieco KOH, 100 g $Na_2S_2O_4$ i mieszaninę wstrząsa się, aż większość soli rozpuści się, po czym dodaje się stężony, zimny roztwór 50 g KOH i chłodząc zimną wodą pozostawia do sklarowania. Roztwór może być stosowany w temp. 0 °C i w temp. pokojowej, lecz tylko przez kilka tygodni. Działa wolniej niż roztwór $CrCl_2$ i już po kilku dniach zaczyna się rozkładać (H_2S). Następnie N_2 oziębia się do temp. —193 °C i w końcu przepuszcza przez węgiel aktywowany, odgazowany w temp. 500 °C.

d) Do usuwania O_2 stosuje się też alkaliczny roztwór pirogalolu (1 cz. 25-proc. pirogalolu + 10 cz. 60-proc. KOH). Roztwór ten absorbuje O_2 wolniej niż $CrCl_2$. Wydziela przy tym drobne ilości CO. Lepszy już jest silnie

[1] P. też Poradnik, str. 213 i 215.
[2] Lux, str. 417 i 431; Gmelin, Nr systematyczny 4 (N), str. 73 i 77.

zasadowy roztwór 1,2,4-trójhydroksybenzenu (hydroksyhydrochinonu). Najlepiej jednak działa obojętny lub słabo kwaśny 0,2—2 m roztwór $CrCl_2$. Wydziela jednak drobne ilości H_2.

e) Do absorpcji O_2 można też użyć amoniakalnego roztworu soli miedziawej. Szczególnie szybko ma działać [1] mieszanina złożona z 25 ml nasyconego roztworu $(NH_4)_2CO_3$, 25 ml stęż. NH_4OH, 50 ml wody i 10 g NH_4Cl. Do mieszaniny tej daje się 300 g drutu lub siatki miedzianej i nieco Sn. Roztwór ten absorbuje też CO. Roztworem takim można napełnić 3 wysokie cylindry, przez które przepuszcza się azot. W miarę pochłaniania O_2 roztwór barwi się na niebiesko. Gdy przerwie się przepływ azotu, roztwór szybko regeneruje się (odbarwia) w wyniku redukcji metaliczną miedzią soli miedziowej do soli miedziawej.

Można też 300 ml tego roztworu i 300 g Cu umieścić w butli stalowej poj. 2 l, wkręcić do niej z powrotem zawór, napełnić azotem pod ciśnieniem 100 Atm i wstrząsać (na wytrząsarce) przez 8 godz. Azot nie zawiera O_2, lecz trzeba go przepuścić przez H_2SO_4, rozc. KOH, stęż. H_2SO_4 i P_2O_5.

2) Z NH_4NO_2. W tym celu ogrzewa się *ostrożnie* (możliwość wybuchu) NH_4NO_2. Bezpieczniej jest wkraplać stęż. roztwór $NaNO_2$ do ogrzanego do temp. 60—70 °C stęż. roztworu $(NH_4)_2SO_4$. Regulując szybkość wkraplania można regulować szybkość wywiązywania się N_2. Azot nie jest jednak czysty. Zawiera domieszki O_2, CO_2, N_2O, NO, NH_3. Oczyszcza się go przepuszczając 2-krotnie przez roztwór $FeSO_4$ (1 cz. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ na 2 cz. wody), następnie przez wapno sodowane, rozżarzony proszek Cu i w końcu suszy.

3) Zupełnie czysty N_2, nie zawierający nawet gazów szlachetnych, otrzymuje się przez termiczny rozkład azotków. Metoda ta nadaje się do otrzymywania małych ilości N_2, gdyż azotki mają skłonność do wybuchowego rozkładu przy ogrzaniu. Ba_3N_2 rozkłada się spokojnie do temp. 152 °C. Pamiętać jednak należy o tym, że powstający Ba jest piroforyczny. Można użyć też Na_3N lub K_3N, lecz temp. rozkładu są już wyższe (275 °C lub 355 °C).

4) Zupełnie czysty N_2 można także otrzymać przez katalityczny [2] rozkład NH_3, jeśli użyje się proszku Ni ogrzanego do temp. 1000 °C. Nierozłożony NH_3 łatwo usunąć. Większy jest kłopot z rozdzieleniem mieszaniny H_2 i N_2. Trzeba N_2 skroplić w bardzo niskiej temperaturze i usunąć z niego H_2 za pomocą pompy próżniowej.

Azotawy kwas

HNO_2

Acidum nitrosum — Азотистая кислота — Nitrous acid — Salpetrige Säure

C. cz. 47,013

Własności

Znany tylko w postaci roztworów, które mają bladoniebieskie zabarwienie. Roztwory te rozkładają się wg wzoru

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

[1] H. v. Wartenberg: *Z. Elektrochem.* **36**, 295 (1930).
[2] P. Harteck: *Ber.* **63**, 427 (1930).

Mogą też rozkładać się wg wzoru: $2\,HNO_2 = H_2O + N_2O_3$. Szybkość rozkładu wzrasta ze stężeniem i ze wzrostem temp. Np. okres połowicznego rozpadu 0,1 n HNO_2 w obecności azotynów i pod ciśn. 1 Atm NO wynosi w temp. 0 °C 4 dni, a w temp. 60 °C już tylko 68 sek. Obecność piasku, sproszkowanego gipsu, a szczególnie węgla przyspiesza rozkład. Przyspieszają rozkład i substancje utleniające NO (np. tlen i powietrze), natomiast H_2SO_4, a szczególnie Na_2SO_4 działają opóźniająco na rozkład. Najbardziej stężonym kwasem, w którym w temp. 0 °C nie zachodzi rozkład [1], ma być 0,185 n HNO_2.

Jest to słaby kwas o stałej dysocjacji $K = 4—5 \cdot 10^{-4}$ (25 °C), którego cząsteczki występują w 2 tautomerycznych postaciach

$$HO—N=O \quad \text{i} \quad HN\begin{matrix}=O\\ \diagdown O\end{matrix}$$

tworząc azotyny oraz nitrozwiązki. Tworzy trwałe azotyny, rozp. w wodzie oraz trwałe estry z alkoholami.

Otrzymywanie

Ogólnie otrzymuje się z azotynów przez działanie kwasów. Najlepiej jest działać na $Ba(NO_2)_2$ (cz. d. a.) równoważną ilością rozc. H_2SO_4. Dla ochrony przed działaniem powietrza pokrywa się roztwór warstewką oleju parafinowego [2].

Azotowy kwas

HNO_3

Acidum nitricum, aqua fortis — Азотная кислота — Nitric acid — Salpetersäure

C. cz. 63,013

Własności

Czysty, bezw. HNO_3 jest bezbarwną cieczą o gęstości 1,522 (15 °C), która krzepnąc tworzy bezbarwne kryształy. Tt. —41 °C, tw. 83 °C [3]. Tworzy kryształy: $HNO_3 \cdot 3H_2O$ o tt. —18,5 °C oraz $HNO_3 \cdot H_2O$ o tt. —38,0 °C. Z wodą tworzy azeotrop (ujemny) wrzący w temp. 120,5 °C, o gęstości 1,413 (15 °C) i zawartości 68% HNO_3. Na świetle 100-proc. HNO_3 żółknie (NO_2). Na powietrzu dymi i chciwie absorbuje wilgoć z powietrza jak stęż. H_2SO_4 [4]. Mocny kwas i silny utleniacz. Atakuje wszystkie metale z wyjątkiem Au, Pt, Ir i Rh.

Dymiący HNO_3 jest to stęż. HNO_3 zawierający NO_2 i dlatego zabarwiony na kolor od żółtego do czerwonobrunatnego. Ogrzany wydziela brunatne dymy NO_2. Dwutlenek azotu można usunąć z niego przez dłuższe przepuszczanie powietrza lub CO_2. Silnie dymi. Zmieszany z wodą tworzy roztwór barwy zielonej, przy dalszym rozcieńczaniu niebieskiej (obecność HNO_2), a w końcu bezbarwny. Gęstość dymiącego HNO_3 zależy od zawartości NO_2 (wzrasta z zawartością NO_2). Podobnie jak HNO_3 pozostawia na skórze żółte, bardzo bolesne i trudno gojące się rany. Również pary HNO_3 barwią skórę i paznokcie na żółto.

[1] P. C. Rây, M. L. Dey i J. C. Gnosh: *J. Chem. Soc.* **111**, 416 (1917).
[2] T. W. J. Taylor, E. W. Wignall i C. F. Cowley: *J. Chem. Soc.* **1927**, 1924.
[3] Po dłuższym wrzeniu tw. wzrasta do 87 °C na skutek rozkładu HNO_3.
[4] Gęstość roztworów HNO_3 o różnym stężeniu p. Poradnik, str. 127.

Wymagania techniczne

Gatunek	Stęż. HNO_3								Kwas azotowy dymiący[2])				
	PN-53/C-80269			GOST 4461-48[1])			B. D. H.	Merck	ZN-60/MPCh/Sch-126			B. D. H.	Riedel de Haën
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość HNO_3 min., %	62—68			61—68			69,5—73	ok. 65				95	
Zawartość HNO_3 54/60 min., %	54—60			54—60									
d^{20}	1,377—1,405			1,372—1,405			1,41—1,42	1,40				ok. 1,50	1,51
d^{20} w kwasie 54/60	1,334—1,367			1,337—1,367									
Największa ilość zanieczyszczeń, %:													
1) substancje nielotne	0,0015	0,003	0,005	0,0015	0,003	0,005	0,001	0,0005	0,0015	0,0025	0,005	0,001	0,002
2) kwas siarkowy (SO_4)	0,0002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,005	0,0003	0,0002	0,0002	0,0005	0,002	0,0003	0,001
3) chlorki (Cl)	0,0001	0,0002	0,0005	0,0001	0,0002	0,0005	$7 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0005	$7 \cdot 10^{-5}$	0,0005
4) fosforany (PO_4)								0,0001					
5) metale ciężkie (Pb)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0005	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0005	0,0005	0,0002	0,00025	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,0002	0,0005
6) żelazo (Fe)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0003	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0003	0,0001	0,0002	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0003	0,0001	0,0002
7) arsen (As)	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
8) wapń (Ca)	0.0005	0,0005	0,001	nie norm.		0,002		0,0005	0,0005	0,0005	0,001		
9) tlenki azotu (NO_2)	0,1	nie norm.		0,1	0,1	0,1			0,1	0,15	0,2		
10) substancje nierozp. w H_2O													0,005

[1]) Ze zmianami z XII. 1958.
[2]) (Kwas azotowy) dymiący (fumans; dymiaszczaja ;fuming; rauchende).

Otrzymywanie

1) Z KNO_3 lub $NaNO_3$ i H_2SO_4. Lepiej użyć KNO_3, gdyż łatwiej otrzymać go w stanie czystym. Mieszaninę 1 cz. KNO_3 ogrzewa się w retorcie szklanej z 1 cz. stęż. H_2SO_4. Czystość uzyskanego kwasu zależy od czystości KNO_3 i H_2SO_4. Reakcja przebiega wg równania

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

2) Z technicznego HNO_3. Do techn. HNO_3 dodaje się roztworu $AgNO_3$ dopóty, dopóki tworzy się osad AgCl, po czym kwas destyluje się z aparatury szklanej, odrzucając pierwsze porcje destylatu, gdyż zawierają Cl^- (próba z $AgNO_3$). Z destylatu usuwa się tlenki azotu przez przepuszczanie powietrza, wolnego od pyłu, lub CO_2.

3) Bezwodny [1] HNO_3. a) Możliwie stężony HNO_3 najpierw przedestylowuje się, dodaje nieco P_2O_5 i ponownie destyluje. Oznaczając zawartość HNO_3 sprawdza się, czy destylat nie zawiera [2] N_2O_5. Jeśli tak jest, dodaje się odpowiednią ilość HNO_3 zawierającego nieco wody.

b) Do 150 ml stęż. HNO_3 dodaje się 300 ml stęż. H_2SO_4. Oba kwasy przed zmieszaniem i w czasie mieszania chłodzi się mieszaniną soli i lodu. Destyluje się w próżni w szklanej aparaturze zaopatrzonej w szlify (których nie wolno oczywiście smarować organicznymi smarami). W temp. 37—40 °C pod ciśn. 22 mm Hg destyluje bezbarwny kwas, który jeszcze raz miesza się z podwójną objętością stęż. H_2SO_4 i po raz drugi destyluje w próżni.

c) Mieszaninę stęż. HNO_3 z nadmiarem dymiącego H_2SO_4 destyluje się pod normalnym ciśnieniem w szklanej aparaturze.

4) Czerwony, dymiący HNO_3. Otrzymuje się [3] ze stęż. HNO_3 przez wprowadzenie NO_2 lub przez dodanie paraformaldehydu.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

a) Kwas o gęstości ok. 1,40 (ok. 65-proc.)

1. Zawartość HNO_3. 3 g kwasu rozcieńcza się 50 ml wody, dodaje oranżu metylowego i miareczkuje 1 n KOH. 1 ml 0,1 n KOH = 0,063013 g HNO_3.

2. Substancje nielotne. Po odparowaniu 143 ml (200 g) HNO_3 w platynowej parownicy i słabym wyprażeniu nie powinno pozostać więcej niż 1 mg osadu.

3. Kwas siarkowy. 16 ml (22,5 g) HNO_3 i 0,5 g bezw. Na_2CO_3 odparowuje się do sucha na elektrycznej łaźni wodnej, pozostałość rozpuszcza w 10 ml wody, zobojętnia (jeśli trzeba), sączy, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w roztworze przyrządzonym w następujący sposób: 0,5 g bezw. Na_2CO_3 i 5 ml wody zobojętnia się HCl, dodaje 0,2 ml HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}, rozcieńcza wodą do 15 ml i dodaje 2,5 ml $BaCl_2$.

4. Chlorki. 15 ml (21 g) HNO_3 rozcieńcza się wodą do 40 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w 30 ml roztworu, zawierającego $2 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- i 1 ml HNO_3, po dodaniu 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

5. Fosforany. 35 ml (50 g) HNO_3 i 0,1 g bezw. Na_2CO_3 odparowuje się do sucha, rozpuszcza w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml wody, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 5 ml molibdenianu amonowego (str. 4) i ogrzewa przez 3 godz na łaźni w temp. 40—45 °C. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 440; R. Kaplan i H. Shechter, p. *Inorganic Syntheses*, t. IV, str. 52; Gmelin 8 wyd., Nr systematyczny 4 (N), str. 943.

[2] P_2O_5 powoduje bowiem częściowe odwodnienie HNO_3.

[3] Vanino, t. I, str. 165.

6. Metale ciężkie. 3,6 ml (5 g) HNO_3 odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 0,5 ml 24,8-proc. HCl i 10 ml wody. Roztwór zobojętnia się, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} (a $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ g wg katalogu z 1962 r.).

7. Żelazo. 1,8 ml (2,5 g) HNO_3 odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 17,5 ml wody oraz dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+} (a $5 \cdot 10^{-6}$ g wg katalogu z 1962 r.).

8. Wapń. 7 ml (2,5 g) HNO_3 odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 5 ml wody i dodaje 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie tak samo wykonanej, lecz zawierającej $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+} zamiast preparatu.

9. Arsen. 120 ml (167 g) HNO_3 po dodaniu 5 ml stęż. H_2SO_4 (wolnego od As) odparowuje się na łaźni wodnej, pozostałość ogrzewa na łaźni piaskowej do początku wydzielania się dymów H_2SO_4 i rozpuszcza w 20 ml wody. Uruchamia się aparat Marsha (w którym jest 20 g granulek Zn wolnego od As oraz 20-proc. H_2SO_4) i stopniowo wlewa przyrządzony roztwór. Po 1 godz pracy aparatu nie powinno być żadnego nalotu w rurce redukcyjnej.

b) Kwas azotowy dymiący[1]) o gęstości > 1,52

1. Substancje nielotne. Wykonuje się z 40 g kwasu jak w próbie a) 2.

2. Chlorki. 6,6 ml (10 g) HNO_3 rozcieńcza się wodą do 50 ml. Po dodaniu 0,1 n $AgNO_3$ może pojawić się maks. słaba opalescencja.

3. Siarczany. 6,6 ml HNO_3 odparowuje się z 0,1 g bezw. Na_2CO_3 na elektrycznej łaźni do sucha, rozpuszcza w wodzie, ewentualnie sączy, zobojętnia 25-proc. HCl rozcieńcza do 50 ml, dodaje 0,5 ml HCl i 5-proc. $BaCl_2$. W ciągu 2 godz nie powinno być osadu $BaSO_4$.

4. Fosforany. 6,6 ml HNO_3 stęża się do 5 ml, rozcieńcza wodą do 25 ml, dodaje 5 ml 6-proc. molibdenianu amonowego (str. 4) i ogrzewa przez 4 godz na łaźni w temp. 40—45 °C. W tym czasie nie może pojawić się ani żółte zmętnienie, ani osad.

5. Metale ciężkie. 3,3 ml HNO_3 odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 20 ml wody, dodaje 0,5 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Nie powinno być ani osadu, ani ściemnienia.

6. Żelazo. 3,3 ml HNO_3 odparowuje się do sucha i osad rozpuszcza w 1 ml 25-proc. HCl i 25 ml wody. Po dodaniu NH_4SCN może się pojawić najwyżej różowe zabarwienie.

7. Wapń. 3,3 ml HNO_3 odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 15 ml wody, w razie potrzeby sączy, dodaje po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i $(NH_4)_2C_2O_4$. Nie powinno być żadnego zmętnienia.

8. Arsen. Z 66 ml HNO_3 postępuje się jak w próbie a) 9.

Azotu dwutlenek

NO_2

Nitrogenium peroxydatum (bioxydatum) — Двуокись азота — Nitrogen dioxide (peroxide) — Stickstoffdioxyd (-peroxyd)

C. cz. 46,006

Własności

Czerwonobrunatny gaz, którego barwa staje się coraz jaśniejsza w miarę oziębiania. Istnieje bowiem w równowadze z N_2O_4, który jest bezbarwny.

[1]) Merck podaje metody badań, nie podaje jednak wymagań technicznych.

Z obniżaniem temp. równowaga przesuwa się[1] w stronę N_2O_4. Tt. —10,2 °C; tw. 22,4 °C; temp. kryt. 158,4 °C. Gęstość cieczy w temp. 20 °C — 1,447. Rozpuszcza się w stęż. HNO_3 i H_2SO_4, w CS_2, $CHCl_3$, CCl_4. Rozpuszcza się również i w wodzie, lecz reaguje z nią tworząc HNO_3 i HNO_2. Z alkaliami tworzy azotyny i azotany. Bardzo silny utleniacz. Atakuje stal, gdy jest wilgotny. Może więc być przechowywany w cylindrach (butlach) stalowych, gdy zawartość wilgoci nie przekracza 0,1%. Bardzo silnie *trujący*.

Otrzymywanie

1) Sproszkowany $Pb(NO_3)_2$ suszy się[2] przez kilka dni w suszarce w temp. 110—120 °C, po czym umieszcza w rurze z trudno topliwego szkła i ogrzewa w wolno przepływającym strumieniu O_2. Tlen uprzednio przepuszcza się przez płuczkę ze stęż. H_2SO_4 i 2 U-rurki z wapnem sodowanym. $Pb(NO_3)_2$ rozkłada się na PbO i NO_2. Gazy zasysane pompą przechodzą najpierw przez naczyńko chłodzone do temp. —15 ÷ —20 °C, w którym kondensują się resztki wilgoci, następnie przez 2 poziome U-rurki, jedną z PbO_2 i drugą z P_2O_5, a w końcu NO_2 kondensuje się w naczyniu chłodzonym do temp. —78 °C. Z naczynia tego można NO_2 przedestylować w próżni do drugiego naczyńka chłodzonego do temp. —78 °C, a następnie do ampułek, które zatapia się.

2) Czysty NO_2, lecz w małych ilościach, do 50 ml, otrzymuje[3] się z N_2O_5, używając do tego celu aparatury szklanej, której wszystkie części są połączone ze sobą na szlif. Składa się ona z kolby destylowanej (poj. 500 ml), w której osadzony jest wkraplacz, z rurki luźno napełnionej P_2O_5, z pireksowej rurki umieszczonej w piecu elektrycznym oraz naczyńka kondensacyjnego. Zamyka aparaturę rurka z P_2O_5. Między kolbą i pierwszą rurką z P_2O_5 umieszcza się rurkę bezpieczeństwa napełnioną olejem silikonowym. Do kolby wprowadza się 250 g P_2O_5, do wkraplacza 105 ml dymiącego HNO_3 ($\geqslant$95-proc., bezbarwnego). Piec ogrzewa się do temp. 260 °C i w tej temp. utrzymuje. Kwas azotowy wkrapla się powoli do P_2O_5, gdzie ulega odwodnieniu. Wydzielający się N_2O_5 rozkłada się w rurce pireksowej na NO_2 i O_2.

Po 15—30 min, gdy cała aparatura jest już przemyta gazem, podstawia się pod naczyńko kondensacyjne naczynie Dewara ze stałym CO_2 i acetonem. Reakcję przerywa się, gdy z wkraplacza spłynie 100 ml HNO_3.

W celu oczyszczenia przedestylowuje się NO_2 w strumieniu suchego O_2 poprzez rurkę z P_2O_5 do naczyńka chłodzonego mieszaniną stałego CO_2 i acetonu. Produkt przechowuje się zamrożony w naczyńku kondensacyjnym lub przedestylowuje do grubościennych ampułek i starannie zatapia. Uzyskuje się ok. 50 ml cieczy.

---

[1] W temp. 100 °C NO_2 jest zasocjowane w 11%, a w temp. 27 °C w 80%.

[2] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 438.

[3] L. Hackspill i J. Besson: *Bull soc. chim. France* (5), **16**, 479 (1949); A. Pedler i F. H. Pollard, p. *Inorganic Syntheses*, t. V, str. 87. Inne metody, p. Gmelin, Nr systematyczny **4** (N), str. 757.

Azotu pięciotlenek

N_2O_5

(Pięciotlenek azotu, bezwodnik azotowy)

Nitrogenium pentaoxydatum — Пятиокись азота — Nitrogen pentoxide, dinitrogen pentoxide, nitric anhydride — Distickstoffpentoxyd, Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid

C. cz. 108,010

Własności

Bezbarwna, krystaliczna substancja o gęstości 1,99 (16 °C). Temp. topnienia zupełnie czystego N_2O_5 nie oznaczono jeszcze. Sublimuje w temp. 32,5 °C, lecz powoli rozkłada się na O_2 i mieszaninę NO_2 i N_2O_4. Okres połowicznego rozpadu wynosi 245 godz w temp. 0 °C, a 9,9 godz w temp. 20 °C. Pod ciśnieniem 100 mm Hg wrze w temp. 7 °C, a pod ciśn. 21 mm Hg w temp. —10 °C. Dobrze rozpuszcza się w $CHCl_3$ i w tym roztworze w temp. —20 °C może być przechowywany przez tydzień bez widocznego rozkładu. Słabiej rozpuszcza się w CCl_4. Z wodą tworzy HNO_3, wydzielając przy tym dużo ciepła.

Otrzymywanie [1]

100 g bezbarwnego, dymiącego HNO_3 (o gęstości ok. 1,50) wlewa się do kolby z 3 szyjami i przepuszcza przez nią w ciągu 10 min suchy O_2. W tym celu O_2 przepuszcza się przez płuczkę ze stęż. H_2SO_4 i wieżę wypełnioną watą szklaną. Tlen, zanim dostanie się do kolby, przepływa jeszcze przez dobry ozonizator, który jednak uruchamia się później. Po 10 min kwas w kolbie zestala się przez zanurzenie kolby w mieszaninie alkoholu i stałego CO_2, przy czym tlen przepływa w dalszym ciągu. Do kolby dołącza się odbieralnik, również chłodzony mieszaniną oziębiającą, i licznik pęcherzyków. Połączenia powinny być na szlif, lecz w razie ich braku można użyć zwykłych, oparafinowanych korków (ze względu na ozon nie można użyć gumowych).

Przez środkową szyję kolby szybko wsypuje się 125 g P_2O_5 na powierzchnię skrzepłego HNO_3, kolbę szczelnie zamyka, uruchamia ozonizator i usuwa łaźnię oziębiającą spod kolby, zastępując ją łaźnią wodną o temp. pokojowej. W miarę topienia się HNO_3 reaguje z P_2O_5. Gdy początkowo energiczna reakcja ustaje, masę szybko miesza się i reakcja biegnie dalej. W końcu podgrzewa się powoli przez kilka godzin łaźnię wodną do temp. 40 °C, aż reakcja dobiegnie do końca. Usuwa się łaźnię wodną, lecz przepuszcza jeszcze przez godzinę lub dłużej ozonizowany tlen, aby zmniejszyć zawartość N_2O_4. Uzyskuje się ok. 42 g preparatu, co odpowiada ok. 50% wydajności teoretycznej. Wyższą wydajność można uzyskać kosztem czystości N_2O_5.

---

[1] N. S. Gruenhut, M. Goldfrank, M. L. Cushing i G. V. Caesar, p. *Inorganic Syntheses*, t. III, str. 78; P. W. Schenk, p. Brauer t. I, str. 439; Supniewski, str. 266 oraz Gmelin, Nr systematyczny 4 (N), str. 819.

Azotu podtlenek

N_2O

(Gaz rozweselający)

Nitrogenium oxydulatum — Закись азота, веселящий газ — Nitrous oxide, dinitrogen monoxide, laughing gas — Distickstoffmonoxyd, Stickstoffoxydul, Lachgas

C. cz. 44,013

Własności

Bezbarwny gaz o słodkawym zapachu i smaku. T. kryt. 36,5 °C; tt. —90,8 °C, tw. —88,5 °C. Gęstość gazu (w warunkach normalnych) wynosi 1,980 g/l, gęstość ciekłego 1,225 (—89,1 °C). Ogrzany powyżej temp. 500 °C zaczyna rozkładać się na N_2 i O_2, a w temp. 900 °C jest już prawie całkowicie rozłożony. Rozpuszcza się w wodzie zgodnie z prawem Henry-Daltona i rozpuszczalność jego szybko maleje ze wzrostem temperatury: w 1 l wody rozpuszcza [1] się 1,048 l N_2O w temp. 5 °C, a 0,544 l w temp. 25 °C. Dobrze rozp. w alkoholu, eterze, $CHCl_3$, acetonie i innych org. rozpuszczalnikach oraz w olejach roślinnych. Z wodą tworzy hydrat $N_2O \cdot 6H_2O$.

Zmieszany z powietrzem lub tlenem wywołuje przy wdychaniu wesołość, chęć do śmiechu i stąd nazwa „gaz rozweselający". Wdychany w stanie czystym powoduje utratę przytomności, którą przywraca się pacjentowi podając do oddychania czyste powietrze, i stąd zastosowanie do narkozy. Ponieważ N_2O podtrzymuje palenie, ale nie zastępuje tlenu, jeśli chodzi o oddychanie, dlatego do celów medycznych stosuje się go z dodatkiem pewnej ilości O_2.

Wymagania techniczne

Wg RN-59/MPCh/-1431 N_2O powinien zawierać: gazów nieskraplających się najwyżej 5,0%, CO_2 do 0,03%, lotnych kwasów i zasad do 0,002% oraz substancji utleniających [2], redukujących [3] i lotnych chlorowcopochodnych [4] wg przepisu.

Otrzymywanie

1) NH_4NO_3 (ch. cz.) suszy się [5] w suszarce w temp. 160—170 °C do odwodnienia i pozostawia w eksykatorze do skrzepnięcia. Po rozdrobnieniu umieszcza się w kolbie połączonej z naczyńkiem kondensacyjnym. Szyjkę

[1] P. także Poradnik, str. 216.

[2] 0,5 g KJ nie zawierającego jodanów i 0,5 g skrobi rozpuszcza się w 100 ml gorącej wody zakwaszonej 1 kroplą kw. octowego lod. Przez 15 ml tego roztworu przepuszcza się 2 l N_2O w ciągu 30 min. Roztwór powinien być bezbarwny.

[3] 2 l N_2O przepuszcza się w ciągu 30 min przez roztwór 0,2 ml 0,1 n $KMnO_4$ w 100 ml wody. Barwa roztworu i jej intensywność nie powinny się zmienić.

[4] Przez roztwór 1 ml 2-proc. $AgNO_3$ w 100 ml wody przepuszcza się 2 l N_2O w ciągu 30 min. Roztwór nie powinien silniej opalizować w porównaniu z roztworem kontrolnym.

[5] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 435; Kariakin i Angiełow, str. 16.

kolby owija się drutem grzejnym. Ogrzewając szyjkę kolby zapobiega się skraplaniu pary wodnej i ściekaniu jej do gorącego stopu. Zamiast kolby można użyć retorty. Naczyńko kondensacyjne chłodzi się lodem. Służy do skraplania pary wodnej. Kolbę bardzo ostrożnie ogrzewa się. W temp. 170 °C zaczyna się reakcja, która przebiega z wydzieleniem ciepła. Należy więc uważać, aby temp. nie przekroczyła 250 °C, gdyż w tej temp. można już stwierdzić tworzenie się N_2 i NO. Do reakcji nie należy brać za dużo NH_4NO_3 (najwyżej 100 g) i zwracać uwagę, aby do soli nie dostał się pył i substancje org., gdyż grozi to *wybuchem* w czasie ogrzewania. Nie wolno też za szybko ogrzewać, gdyż ze względu na dodatnie ciepło reakcji może ona przebiegać w sposób wybuchowy. Otrzymany gaz oczyszcza się, przepuszczając przez 50-proc. KOH i alkaliczny roztwór $Na_2S_2O_4$ oraz suszy.

2) Zupełnie czysty N_2O otrzymuje się[1] z $K_2SO_3(NO)_2$. Substancję tę otrzymuje się wg reakcji $K_2SO_3 + 2\,NO = K_2SO_3(NO)_2$. Na nasyconą siarczynem potasowym mieszaninę 400 ml wody i 40 ml 4 n KOH działa się tlenkiem azotu pod ciśn., jakie daje aparat Kippa. Uprzednio wypiera się tlenkiem azotu powietrze z kolby. Kolbę w czasie nasycania chłodzi się i co pewien czas wstrząsa. Wkrótce wydzielają się obficie kryształy dwunitrozosiarczynu potasowego. Szybko się je odsącza (przez szklany tygiel sączący) i 2 razy przemywa małą ilością zimnej wody.

15 g tej soli miesza się z 150 ml wody, do której dodano nieco KOH, aby zapobiec przedwczesnemu rozłożeniu się soli. Nie czekając, aż sól się rozpuści, wprowadza się z rozdzielacza kroplami rozc. H_2SO_4. Gdy bierze się większe ilości soli, należy naczynie reakcyjne chłodzić. Uzyskany gaz przemywa się 4 n KOH i suszy.

3) Oczyszczanie N_2O[2]. Gaz ten uzyskany z najbardziej nawet czystego NH_4NO_3, po usunięciu większej części pary wodnej zawiera jeszcze NO_2, NO, N_2, O_2, CO_2 i H_2O. Zwykle wystarcza gaz, który przepuści się przez H_2O, roztwór KOH, roztwór $FeSO_4$, stęż. H_2SO_4 i P_2O_5. Zamiast roztworu $FeSO_4$ stosuje się także zawiesinę $FeSO_4$ w stęż. H_2SO_4. Inni zamiast roztworu $FeSO_4$ (do pochłaniania NO) stosują roztwór $K_2Cr_2O_7$ zakwaszony H_2SO_4. Do pochłaniania tlenu stosuje się alkaliczny roztwór $Na_2S_2O_4$ lub pirogalolu. Tak oczyszczony N_2O zawiera jeszcze tylko N_2 (ok. 0,6%). W celu dalszego oczyszczenia kondensuje się ciekłym powietrzem i poddaje destylacji frakcyjnej odrzucając pierwszą i ostatnią frakcję.

W podobny w zasadzie sposób oczyszcza się N_2O z butli stalowych. Gaz przepuszcza się przez roztwór $FeSO_4$ (trzeba jednak pamiętać, że kompleksowy związek NO z $FeSO_4$ nie jest trwały i znajduje się w równowadze z NO), stęż. H_2SO_4 i P_2O_5 oraz kondensuje ciekłym powietrzem. Następnie ciekłe powietrze zastępuje się mieszaniną alkoholu oraz stałego CO_2 i w ten sposób powoduje się topienie kondensatu. Przez odparowanie (w próżni) ok. 1/5 stopionego N_2O usuwa się powietrze i inne trudno kondensujące się gazy. 2/3 pozostałej cieczy przedestylowuje się do drugiego naczynia chłodzonego mieszaniną alkoholu i CO_2. Gaz jest już 99-proc. i zawiera głównie CO_2 jako zanieczyszczenie. Przemywa się stęż. roztworem KOH, suszy P_2O_5 i kondensuje. Nie zestaloną część usuwa się za pomocą pompy próżniowej.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 435 i 452; Gmelin, Nr systematyczny 4 (N), str. 512 (tam podano i inne metody).

[2] Gmelin, Nr systematyczny 4 (N), str. 515.

Azotu tlenek

NO

Nitrogenium oxydatum — Окись азота — Nitric oxide — Stickstoffoxyd

C. cz. 30,006

Własności

Bezbarwny gaz. Skroplony jest barwy niebieskiej, a zestalony niebieskiej lub białej (w postaci drobnych kryształków). Temp. kryt. ok. —93 °C, tt. —163,7 °C, tw. —151,8 °C. Gęstość gazu 1,3402 g/l (w warunkach normalnych). Na powietrzu łatwo utlenia się do NO_2. W 1 l wody rozpuszcza [1] się 0,07381 l NO w temp. 0 °C, 0,04706 l w temp. 20 °C i 0,02700 l w temp. 80 °C. W alkoholu rozpuszcza się lepiej: 0,2657 l w 1 l w temp. 20 °C. W stanie gazowym można go więc przechowywać tylko nad metaliczną Hg.

Otrzymywanie [2]

Najczęściej otrzymuje się NO przez redukcję HNO_2 lub HNO_3. Należy przy tym przestrzegać warunków (stęż. i temp.), gdyż obok NO można otrzymywać wyższe tlenki azotu albo N_2O i N_2. Z podanych metod najpewniejsze są 3 pierwsze.

1) Z HNO_2 i HJ. Do roztworu [3] 30 g KNO_2 i 15 g KJ w 100 ml wody wkrapla się 50-proc. H_2SO_4. Zachodzi reakcja

$$2\,KNO_2 + 2\,KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + J_2 + 2\,NO$$

Gaz przemywa się 90-proc. H_2SO_4 i 50-proc. KOH, suszy przepuszczając przez naczyńko kondensacyjne, chłodzone mieszaniną eteru i stałego CO_2, i przez P_2O_5, po czym kondensuje ciekłym powietrzem. Kondensat poddaje się destylacji frakcyjnej, przy czym frakcję najłatwiej wrzącą odrzuca się. Środkową frakcję destyluje się ponownie.

Zamiast KJ można użyć $K_4Fe(CN)_6$. Zachodzi reakcja

$$K_4Fe(CN)_6 + KNO_2 + 2\,CH_3COOH = K_3Fe(CN)_6 + 2\,KCH_3COO + NO + H_2O$$

Do 100 ml nasyconego [4] roztworu $K_4Fe(CN)_6$ dodaje się 9 g KNO_2 i powoli wkrapla 80-proc. CH_3COOH. Przy za szybkim dodawaniu kwasu tworzą się wyższe tlenki. Gaz suszy się jak poprzednio.

2) Z kwasu nitrozylosiarkowego i Hg [4]. Do $(NO)HSO_4$ albo do stęż. H_2SO_4 zawierającego ok. 2% $NaNO_2$ wkrapla się rtęć, używając do tego celu np. aparatu Bodensteina (rys. 3). Gaz oczyszcza się jak w metodzie 1.

3) Z $NaNO_2$ i rozc. H_2SO_4 wg równania: $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$. $NaNO_2$ przykrywa się [5] 2—3-krotną ilością wody i wkrapla rozc. H_2SO_4 Można użyć do tej reakcji aparatu Kippa i $NaNO_2$ w postaci laseczek. Gaz przemywa się 4 n KOH. Ewentualne dalsze oczyszczanie jak w metodzie 1.

[1] P. także Poradnik, str. 216 i 219.

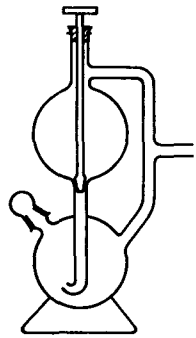
[2] Gmelin, Nr systematyczny 4 (N), str. 684; Kariakin i Angiełow, str. 17 i P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 436.

[3] L. W. Winkler: *Ber.* **34**, 1412 (1901); H. L. Johnston i W. F. Giauque: *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3196 (1929).

[4] L. Moser: *Z. anal. Chem.* **50**, 406 (1911).

[5] H. Gehlen: *Ber.* **64**, 1272 (1931) i **66**, 296 (1933).

4) Bardzo prosty jest następujący [1] sposób: 8,5 g drobno sproszkowanego $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz drobno sproszkowaną mieszaninę 8,5 g NaBr i 4 g topionego $NaNO_2$ układa się na przemian warstwami w suchej kolbce poj. 100 ml.



Rys. 3. Aparat wg Bodensteina do wywiązywania gazu (G. Brauer, Handbuch, t. I, str. 81, rys. 62)

Po zmieszaniu przez wstrząsanie zachodzi reakcja dostarczająca ok. 1 l gazu (z podanej ilości substancji). Gaz zawiera 98,8% NO i 1,2% N_2.

5) Z Cu i rozc. HNO_3 wg reakcji $3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$. Drut lub wióry Cu umieszcza się [2] np. w aparacie Kippa i powoli wprowadza rozc. HNO_3 (1,1—1,15). Nie należy dopuszczać do podwyższenia się temperatury, aby uniknąć tworzenia się wyższych tlenków. Uzyskany NO jest jednak stosunkowo mało czysty.

U w a g a. *Oczyszczania NO przez absorpcję roztworem $FeSO_4$ i następne ogrzewanie otrzymanego roztworu nie zaleca się, gdyż tu mogą zachodzić uboczne reakcje, powodujące zanieczyszczanie gazu podtlenkiem azotu. Nie należy także do oczyszczania NO stosować stałego lub bardzo stęż. KOH, gdyż i w tym przypadku może tworzyć się N_2O (obok KNO_2).*

Azotu trójtlenek

N_2O_3

(Trójtlenek azotu, bezwodnik azotawy)

Nitrogenium trioxydatum — Трёхокись азота — Nitrogen trioxide, nitrous anhydride — Distickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid

C. cz. 76,012

Własności

Jako ciało stałe lub ciecz jest barwy niebieskiej; parując rozkłada się w dużym stopniu na NO i NO_2, stąd barwa brunatna. Tt. —103 °C, tw. nie

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 437.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 17.

jest stała — stale wzrasta. Rozpuszcza się w $CHCl_3$, CCl_4, benzenie i toluenie z niebieską barwą. Przechowuje się w naczyniach chłodzonych mieszaniną oziębiającą.

Otrzymywanie

1) Ponieważ N_2O_3 znajduje się w równowadze z NO i NO_2, można go otrzymać przez skraplanie równocząsteczkowej mieszaniny tych 2 gazów.

2) Z As_2O_3 i HNO_3. Do sproszkowanego [1] szklistego As_2O_3 wkrapla się HNO_3 (1,30—1,35) i zapoczątkowuje reakcję przez ogrzanie do temp. 70 °C. Ponieważ reakcja jest egzotermiczna, można jej szybkość regulować przez chłodzenie naczynia wodą. Użycie kwasu bardziej rozcieńczonego daje nadmiar NO, bardziej stężonego — nadmiar NO_2.

3) N_2O_3 można też otrzymać przez wkraplanie wody [2] do kwasu nitrozylosiarkowego: $H_2O + 2\,(NO)HSO_4 = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$. Zamiast $(NO)HSO_4$ można użyć dymiącego HNO_3, który tak długo nasyca się gazowym SO_2, aż otrzyma się oleistą ciecz, do której w odpowiednim aparacie wkrapla się wodę.

---

[1] G. Lunge: *Ber.* **11**, 1229, 1641 (1878); p. też Supniewski, str. 264.

[2] Gmelin, Nr systematyczny **4** (N), str. 740.

B

Bar

Ba

Barium — Барий — Barium — Barium

C. at. 137,34

Własności

Srebrzystobialy metal o twardości 2,0 (wg skali Mohsa) i gęstości 3,74 (17,2 °C). W temp. 375 °C przechodzi w drugą odmianę. Topi się w temp. 710 °C ± 2 °. Tw. (przez ekstrapolację z krzywej prężności pary) 1537 °C ± 10 ° (dane co do tt. i tw. są b. rozbieżne).

Na powietrzu biały metal szybko staje się szary, a następnie czarny. Ogrzany zapala się i spala na BaO i Ba_3N_2. Bar w postaci proszku zapala się na powietrzu samorzutnie. Z wodą reaguje z wytworzeniem $Ba(OH)_2$ i H_2. Przechowuje się go w nafcie.

Ba i jego sole barwią płomień na zielono. Sole Ba, rozpuszczalne w wodzie i kwasach, są *trujące.*

Otrzymywanie

1) Z BaO i Al. 120 g BaO wolnego od BaO_2 i 18 g Al w postaci grysiku miesza się [1] w żelaznym tyglu i ogrzewa w próżni w ciągu 5 godz do temp. 1300—1340 °C w porcelanowej rurze, którą dla ochrony przed parami Ba wykłada się od wewnątrz blachą niklową. Bar kondensuje się na stalowej, polerowanej rurze, chłodzonej od wewnątrz wodą i wstawionej do porcelanowej rury, lecz nie dotykającej tygla. Uzyskuje się ok. 40 g Ba o czystości 97 do 98,5%. Przez ponowną destylację w próżni w temp. 1050 °C uzyskuje się 10 g metalu o czystości 99,5%.

Wg W. Biltza i G. F. Hüttiga [2] nie należy brać za dużo substancji do reakcji, gdyż przebiega ona gwałtownie i za silnie pyli. Ogrzewa się 36 g BaO i 5,5 g Al w postaci grysiku w próżni do temp. 1030 °C w ciągu 4 godz.

[1] H. Grubitsch: Anorganisch-präparative Chemie, str. 397, Wien 1950; P. Erlich, p. Brauer, t. I, str. 816.

[2] *Z. anorg. Chem.* **114**, 245 (1920).

Po ochłodzeniu napełnia się aparaturę suchym CO_2 lub lepiej suchym Ar. Przy wyjmowaniu chłodnicy z osadzonym na niej Ba, a szczególnie przy usuwaniu z niej baru, łatwo następuje zapalenie się Ba. Tę ostatnią czynność bezpieczniej więc wykonywać w zupełnie bezwodnym toluenie lub w atmosferze Ar.

Dla otrzymania Ba w postaci zwartej należy proszek stopić.

2) Z amalgamatu Ba. Amalgamat baru uzyskuje się przez elektrolizę nasyconego roztworu $BaCl_2$ przy użyciu katody rtęciowej lub metodą Crookesa [1]. Do nasyconego roztworu $BaCl_2$, ogrzewanego do temp. 93 °C, dodaje się sproszkowany amalgamat sodu. Otrzymaną pastę amalgamatu Ba gotuje się z nową porcją roztworu $BaCl_2$, wygniata w wodzie w celu usunięcia soli, suszy i wyciska nadmiar Hg skórą irchową. Amalgamat stęża się, a następnie ogrzewa w próżni do temp. 900 °C. Metoda dość kłopotliwa, a uzyskuje się nią Ba o czystości najwyżej 98,4%.

3) Z azydku barowego. $Ba(N_3)_2$ zaczyna się rozkładać w temp. 160 °C, lecz po zaczęciu się reakcji temp. można obniżyć [2] do 120 °C. Metal uzyskuje się w postaci bardzo drobnego, czarnego proszku, b. łatwo zapalającego się na powietrzu. Jest zanieczyszczony azotkiem barowym.

4) Oczyszczanie. Oczyszcza się jak w metodzie 1), przez destylację w próżni. Najpierw ogrzewa się [3] przy powolnym wzroście temp., usuwając w ten sposób zaadsorbowane gazy, a następnie destyluje (w aparaturze stosowanej w metodzie 1) w temp. 950 °C pod ciśn. 10^{-4} mm Hg. Uzyskuje się w ten sposób Ba o czystości do 99,9%.

Barowy azotan

$Ba(NO_3)_2$

Barium nitricum — Азотнокислый барий, нитрат бария — Barium nitrate — Bariumnitrat

C. cz. 261,35

Własności

Przezroczyste lub matowe, regularne kryształy o gęstości 3,24. Tt. 592 °C. Ogrzane do tt. rozkładają się z pozostawieniem BaO (przejściowo $Ba(NO_2)_2$). W 100 g wody rozpuszcza się 5,0 g $Ba(NO_3)_2$ w temp. 0 °C, a 34,2 g w temp. 100 °C [4]. Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia (wg G. Th. Gerlacha: *Z. anal. Chem.* **27**, 283 (1888)) są następujące:

% wag.	1	2	3	4	5	6	7	8
$d^{17,5}$	$1{,}007_2$	$1{,}015_7$	$1{,}024_1$	$1{,}032_6$	$1{,}041_1$	$1{,}049_5$	$1{,}058_5$	$1{,}067_5$

Nie rozp. w stęż. HNO_3, alkoholu, acetonie, eterze. *Trujący.*

[1] W. Crookes: *Chem. News* **6**, 194 (1861); B. C. Marklein, D. H. West i L. F. Audrieth, p. *Inorganic Syntheses*, t. I, str. 11.

[2] E. Tiede: *Ber.* **49**, 1745 (1916).

[3] Ph. S. Danner: *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2382 (1924); G. L. Clark, A. J. King i J. F. Hyde: *Proc. Nat. Acad.* (Washington) **14**, 617 (1928).

[4] P. też Poradnik, str. 188.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-53/C-80053 Cz. d. a.	PN-53/C-80053 Cz.	GOST 3777-47[1] Ch. cz.	B.D.H. AnalaR	Merck zur Anal.
Zawartość $Ba(NO_3)_2$ min., %	99,0	98,0	99	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) wolny kwas (HNO_3)				0,2 ml N/1 %	0,003
2) wolna zasada ($Ba(OH)_2$)				0,1 ml N/1 %	0,004
3) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005		0,005
4) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,0005	0,0005	0,0003
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,0005
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,00025	0,0005	0,00025
7) wapń i stront (siarczany)	0,1	0,2	0,02	0,06[2]	wg przep.[4]
8) metale alkaliczne (siarczany)	0,05	0,1	0,02	0,1[3]	0,05[5]
9) amon (NH_4)					0,001

Otrzymywanie

1) Z $BaCl_2$ i $NaNO_3$. Miesza się gorące roztwory 250 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ w 500 ml wody i 85 g $NaNO_3$ w 85 ml wody. Wydzielone kryształy przekrystalizowuje się[6] (p. metoda 3).

2) Z $BaCO_3$ i HNO_3. Do roztworu 100 ml HNO_3 (1,4; techn.) w 450 ml wody dodaje się[7] małymi porcjami Na_2CO_3 (techn.), aż ustanie wydzielanie się CO_2 (ok. 150 g). Następnie dodaje się jeszcze 3—5 g $BaCO_3$ i 10 ml nasyconego roztworu $Ba(OH)_2$ w celu strącenia zanieczyszczeń, gotuje przez 10 min, sączy, do przesączu dodaje HNO_3 (cz. d. a.) do odczynu słabo kwaśnego i chłodzi lodem. Kryształy odsącza się i przemywa małą ilością wody (0 °C). Uzyskuje się ok. 150 g preparatu, który przekrystalizowuje się.

3) Oczyszczanie. 50 g $Ba(NO_3)_2$ (cz. d. a.) rozpuszcza się[7] w 200 ml wody, dodaje 0,5 g węgla aktywowanego, gotuje przez kilka minut, sączy i chłodzi. Kryształy odsącza się i suszy w temp. 100 °C. Uzyskuje się 28 g preparatu ch. cz. Z ługu pokrystalicznego można jeszcze uzyskać pewną ilość kryształów, lecz mniej czystych.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $Ba(NO_3)_2$. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody wolnej od CO_2 i przepuszcza przez kolumnę z wymieniaczem jonowym (np. Amberlit IR 120). Kolumnę przemywa się wodą wolną od CO_2. Przesącz i wodę z przemywania miareczkuje się 0,1 n NaOH używając czerwieni metylowej. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,01307 g $Ba(OH)_2$.

2. Roztwór. Roztwór zawierający w 250 ml 25 g preparatu powinien być klarowny i bezbarwny.

[1] Wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są identyczne z PN z tym, że i dla gatunku cz przewidują zawartość $Ba(NO_3)_2$ co najmniej 99%.
[2] Wapń.
[3] Metale alkaliczne i inne (siarczany).
[4] Stront.
[5] Wapń i metale alkaliczne.
[6] F. Kuhlmann: *Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, 396 (1858); Vanino, t. I, str. 471; A. Findlay i J. Crnickshank: *J. Chem. Soc.* **1926**, 317.
[7] Kariakin i Angielow, str. 85.

3. Wolny kwas lub zasada. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl do pH = 7,0. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,5 ml 0,02 n NaOH lub 0,25 ml, 0,02 n HCl.

4. Chlorki. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna się pojawić.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), miesza i pozostawia do rozwarstwienia się. Nie powinno zużyć się więcej niż 0,01 mg Fe^{3+} do otrzymania takiego samego zabarwienia w roztworze kontrolnym.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza przez kilka sekund H_2S. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego zawierającego w 40 ml 0,01 mg Pb^{2+}, 3 ml 5 n CH_3COOH i 0,01 mg Fe^{3+}, do którego dodano 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszczono H_2S w ciągu kilku sekund.

7. Wapń. 1 g preparatu rozciera się na delikatny proszek i wytrząsa przez 5 min z 20 ml bezw. etanolu (może być skażony metanolem), sączy, przesącz odparowuje do sucha, pozostałość zwilża H_2SO_4 i słabo praży. Nie powinno pozostać więcej niż 2 mg osadu.

8. Metale alkaliczne i inne. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 100 ml wody, ogrzewa do wrzenia, dodaje 15 ml 5 n H_2SO_4, po 2 godz sączy, przesącz odparowuje do sucha, osad praży i waży. Nie powinno go być więcej niż 5 mg.

Barowy azydek

$Ba(N_3)_2$

Barium azoicum — Азид бария — Barium azide — Bariumazid

C. cz. 221,38

Własności

Błyszczące, twarde kryształy o gęstości 2,936, rozkładające się po ogrzaniu. Uderzone *detonują*, lecz słabo, z pojawieniem się ognia. W wodzie rozp.: 12,5 g w 100 g wody w temp. 0 °C. W bezw. alkoholu b. mało rozp., nierozp. w bezw. eterze. *Trujące.*

Otrzymywanie [1]

Do roztworu NaN_3 wkrapla się H_2SO_4 (1 : 1) i powstający HN_3 w temp. 60 °C (pod zmniejszonym ciśn. — co jest bezpieczniejsze — w jeszcze niższej temp.) destyluje do odbieralnika zawierającego zawiesinę $Ba(OH)_2$ w wodzie (2/3 obliczonej ilości). Do odbieralnika dodaje się także kilka kropli fenoloftaleiny i w miarę odbarwiania się roztworu dodaje świeże porcje $Ba(OH)_2$.

Można do odbieralnika dodać całą ilość $Ba(OH)_2$ w większym rozcieńczeniu i po reakcji nadmiar $Ba(OH)_2$ usunąć przez wprowadzanie CO_2 i odsączenie osadu $BaCO_3$.

Roztwór umieszcza się w eksykatorze próżniowym nad $CaCl_2$. Wydzielające się kryształy monohydratu odwadnia się trzymając nad P_2O_5. Można przed tym przekrystalizować.

Preparat otrzymany z NH_4N_3 i $Ba(OH)_2$ jest mniej czysty.

[1] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 832.

Barowy bromek

$BaBr_2 \cdot 2H_2O$

Barium bromatum — Бромистый барий, бромид бария — Barium bromide — Bariumbromid

C. cz. 333,19

Własności

Bezbarwne, przezroczyste kryształy o gęstości 3,872 (18 °C) [1]. Ogrzewane tracą 1 cząsteczkę H_2O w temp. do 75 °C, a drugą w temp. 120 °C. Tt. bezw. soli 847 °C. W wodzie rozpuszczają się dobrze: w 100 g H_2O rozpuszcza się 104 g $BaBr_2$ w temp. 0 °C, a 149 g w temp. 100 °C. Rozpuszczają się w bezw. alkoholu (5,88 g w temp. 0 °C, 1,25 g w temp. 70 °C w 100 g bezw. alkoholu), lepiej w zawierającym wodę oraz w alkoholu metylowym. *Trujące.*

Wymagania techniczne wg B. D. H. dla gatunku cz.

Zawartość $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ min., %	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) żelazo (Fe)	0,002
2) ołów (Pb)	0,002
pH 10-proc. roztworu	5—7

Otrzymywanie

1) Do zimnego roztworu BaS wprowadza się [2] małymi porcjami brom, aż roztwór będzie lekko brunatny. Odbarwia się dodając nieco BaS, alkalizuje $Ba(OH)_2$, zagotowuje w celu strącenia Fe, sączy i zobojętnia kwasem HBr. W końcu poddaje się krystalizacji.

2) $Ba(NO_3)_2$ kilka razy [3] przekrystalizowuje się (w celu oczyszczenia), wodny roztwór nasyca NH_3, a następnie CO_2, odsącza $BaCO_3$, przemywa i rozpuszcza w HBr (cz. d. a.), roztwór odparowuje do krystalizacji, otrzymane kryształy $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ praży przeprowadzając w $BaBr_2$ i ponownie przekrystalizowuje.

3) Bezw. $BaBr_2$ można też otrzymać przez prażenie przekrystalizowanego $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$.

Barowy bromian

$Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$

Barium bromicum — Бромноватокислый барий, бромат бария — Barium bromate — Bariumbromat

C. cz. 411,17

Własności

Białe, o połysku jedwabistym kryształy i o gęstości 3,99 (18 °C). Długo przechowywane mogą wydzielać słaby zapach bromu. Ogrzewane do temp.

[1] Dane z 1920 r. Starsze dane mają niższe wartości.
[2] W. Hüttner: *Kali* **5**, 268 (1911).
[3] Th. W. Richards: *Proc. Am. Acad.* **28**, 1 (1893); *Z. anorg. Chem.*, **3**, 455 (1893). Tam podano i inne metody.

200 °C tracą wodę krystalizacyjną. Ogrzane powyżej temp. 260 °C rozkładają się na $BaBr_2$. W wodzie rozp.: roztwór nasycony w temp. 0 °C zawiera 0,286% $Ba(BrO_3)_2$, a w temp. 99,65 °C — 5,39%. Nierozp. w większości rozpuszczalników org. *Trujące.*

Wymagania techniczne wg ТУ МХП 60-49

Zawartość $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, min., %	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) metale ciężkie (Pb)	0,001
2) żelazo (Fe)	0,002
3) bromki (Br)	0,04

Otrzymywanie

1) 345,7 g $KBrO_3$ rozpuszcza się [1] w ok. 700 ml prawie wrzącej wody i dodaje gorący rozwór 253 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ w 400 ml wody. Mieszaninę chłodzi się, roztwór dekantuje, a kryształy kilka razy przemywa 100 ml porcjami zimnej wody. Uzyskuje się ok. 410 g preparatu, który można jeszcze kilka razy przekrystalizować z gorącej wody.

2) Wrzące roztwory [2] 105 g $KBrO_3$ (cz.) w 350 ml i 80 g $Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (cz.) w 1 l wody zlewa się razem i dobrze miesza. Gdy osad opadnie, odsącza się go i przemywa wodą (3—4 l) w celu usunięcia octanu potasowego (próbka preparatu nie powinna się zwęglać przy prażeniu).

Barowy chloran

$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

Barium chloricum — Хлорноватокислый барий, хлорат бария — Barium chlorate — Bariumchlorat

C. cz. 322,26

Własności

Przezroczyste, bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 3,18. Wodę tracą w temp. 120 °C, w temp. 250 °C zaczynają tracić O_2, a topią się w temp. 414 °C. Szybko ogrzane *detonują.* Zmieszane z substancjami palnymi *detonują* przy uderzeniu lub ogrzaniu. Rozpuszczalność [3] $Ba(ClO_3)_2$ w g na 100 g H_2O (*c*) i gęstość *d* w zależności od temp. *t* °C wynosi:

t	*c*	*d*	*t*	*c*	*d*	*t*	*c*	*d*	*t*	*c*	*d*
0	25,3	1,195	30	47,3	1,315	60	74,1	1,433	90	102,5	1,545
10	32,3	1,234	40	55,9	1,355	70	83,1	1,470	100	113,2	1,580
20	39,3	1,274	50	63,4	1,395	80	92,1	1,508	105,6	120,0	1,600

B. słabo rozp. w bezw. alkoholu, acetonie; rozp. w HCl. *Trujące.*

[1] D. W. Pearce i R. G. Russell, p. *Inorganic Syntheses*, t. I, str. 20 i str. 273 ($HBrO_3$).

[2] Kariakin i Angiełow, str. 247.

[3] B. Carlson: Klason-Festskrift, Stockholm 1910, str. 255 (Gmelin, Nr systematyczny **30**, str. 216).

Wymagania techniczne

	TWT/FOCh/Odcz/90/57	ZN-53/MPCh/BP-78	BTY PY 849-53[1])
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość $Ba(ClO_3)_2$ (bezw.) min., %	99,0	99,0	98,5
Zawartość ClO_3 min., %		51,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,01
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,01
3) azot całkowity (N)	0,001		0,01
4) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,005	0,002
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,005
6) wapń i metale alkaliczne (siarczany)	0,01	0,15	0,20

Otrzymywanie [2]

3 cz. $(NH_4)_2SO_4$ i 5 cz. $KClO_3$ rozpuszcza się razem w porcelanowej parownicy z 15 cz. gorącej wody i roztwór odparowuje stale mieszając do uzyskania rzadkiej papki. Po oziębieniu ługuje się ją 4-krotną ilością 80-proc. alkoholu, po czym osad K_2SO_4 odsącza się i przemywa alkoholem. Z przesączu oddestylowuje się alkohol, a pozostałość ogrzewa i dodaje tyle $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (ok. 7 cz.), aż zniknie zapach NH_3 i ciecz będzie mieć odczyn zasadowy. Roztwór odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 5-krotnej ilości wody i nadmiar $Ba(OH)_2$ usuwa wprowadzając CO_2. Sączy się i przesącz stęża do początku krystalizacji.

Barowy chlorek

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Barium chloratum — Хлористый барий, хлорид бария — Barium chloride — Bariumchlorid

C. cz. 244,28

Własności

Bezbarwne kryształy lub proszek o gęstości 3,096 (25 °C). Ogrzewany traci 1 cząsteczkę H_2O już w temp. 40 °C, lecz drugą całkowicie dopiero w 100 °C. Odwodniona substancja topi się w temp. 960 °C. W 100 g wody rozpuszcza [3] się ok. 32 g bezw. $BaCl_2$ w temp. 0 °C, a ok. 59 g w temp. 100 °C. Rozpuszczalność $BaCl_2$ zmniejsza się w obecności NaCl, HCl lub HNO_3. Dość dobrze rozp. w glicerynie, o wiele gorzej w metanolu, nierozp. w etanolu, stęż. HCl i HNO_3. Silnie *trujący*.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 95.
[2]) Vanino, t. I, str. 474.
[3]) Poradnik, str. 188; gęstość roztworów wodnych, p. Poradnik, str. 147.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80266[1] Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Zawartość $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ min., %	99,5	99,5	99	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,02		0,005
2) azot całkowity (N)	0,001	0,002	0,005		
3) sole amonowe (NH_4)					0,001
4) azotany (NO_3)				0,002	0,002(NO_3)
5) chlorany (ClO_3)	0,0025	0,0025	0,005		
6) stront (Sr)	0,05[2]	0,1	0,2	0,2[2]	wg przep.
7) wapń (Ca)					
8) metale alkaliczne (siarczany)	0,02	0,05	0,1	0,1	0,02[2]
9) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,00025
10) żelazo (Fe)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0005	0,0005	0,0001
11) wolny kwas (HCl)				0,2 ml N/1 %	0,004
12) wolna zasada ($Ba(OH)_2$)					0,0045

Otrzymywanie [3]

665 g techn. $BaCl_2$ rozpuszcza się w 1500 ml gorącej wody, dodaje 30—40 ml 3-proc. $Ba(OH)_2$ i 25 ml roztworu $(NH_4)_2S$, ogrzewa przez 20—30 min i po sklarowaniu się cieczy sączy. Przesącz odparowuje się do gęstości 1,33 (30 °C) i chłodzi. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 100—120 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ gatunku cz. d. a. Z ługu pokrystalicznego przez ponowne odparowywanie i chłodzenie można otrzymać jeszcze 80—85 g preparatu gatunku cz. d. a. lub cz.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, sączy, szklany sączek przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu powinno być mniej niż 1 mg.

2. Wolny kwas lub zasada. Do roztworu 10 g preparatu w 100 ml wody dodaje się 0,1 ml 0,1-proc. fenoloftaleiny. Do odbarwienia roztworu powinno się zużyć maks. 0,05 ml 0,1 n HCl (1 ml = 0,0086 g $Ba(OH)_2$), a jeśli roztwór był bezbarwny, maks. 0,1 ml 0,1 n NaOH do pojawienia się różowego zabarwienia (1 ml NaOH = = 0,0036 g HCl).

3. Azotany i chlorany. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 19 ml wody, dodaje 1 ml stęż. H_2SO_4 i po opadnięciu osadu sączy. Do 10 ml przesączu daje się 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga (str. 33) oraz 10 ml stęż. H_2SO_4 i wstrząsa. W ciągu 5 min niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć.

---

[1]) Wymagania wg GOST 4108-48 różnią się od PN w 3 pozycjach: 1) Zawartość $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ i w gatunku cz. powinna wynosić $\geqslant$ 99,5%. 2) Zawartość chloranów (ClO_3) może być wyższa (0,005; 0,01 i 0,02%). 3) Zawartość żelaza (Fe) w gatunku cz. powinna być mniejsza (0,0002%).

[2]) Jako siarczany.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 94.

4. Metale ciężkie. 5 g preparatu ogrzewa się z 15 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

5. Żelazo. 5 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając z 15 ml wody i 2 ml 9-proc. HNO_3, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Jeśli pojawi się zabarwienie, powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

6. Stront. Przy badaniu spektroskopowym niebieska linia strontu (4607,5 Å) powinna być najwyżej ledwie zaznaczona.

7. Wapń i metale alkaliczne. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, dodaje 3 ml 24,8-proc. HCl, do wrzącego roztworu wlewa się 60 ml wrzącego 16,0-proc. H_2SO_4, chłodzi, rozcieńcza do 300 ml i po opadnięciu osadu sączy. 150 ml przesączu odparowuje się na łaźni wodnej, a potem na piaskowej i osad praży do stałego ciężaru. Wykonuje się ślepą próbę. Osadu po uwzględnieniu poprawki ze ślepej próby powinno być mniej niż 2 mg.

8. Sole amonowe. Z roztworu 4 g preparatu w 145 ml wody po dodaniu 5 ml NaOH (1,3) wolnego od N oddestylowuje się ok. 75 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4. Do 25 ml rozcieńczonego do 100 ml destylatu dodaje się 25 ml wody, 2 ml NaOH (1,3) i 1 ml odczynnika Nesslera. Obserwowane po upływie 5 min żółte zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie tak samo wykonanej, lecz z $1 \cdot 10^{-5}$ g NH_4^+ zamiast preparatu.

Barowy chromian

$BaCrO_4$

Barium chromicum — Хромовокислый барий, хромат бария — Barium chromate — Bariumchromat

C. cz. 253,33

Własności

Żółty, krystaliczny proszek o gęstości 4,50 (15 °C). W wodzie słabo rozp.: $0{,}337 \cdot 10^{-3}$ g w 100 g wody w temp. 16 °C (iloczyn rozpuszczalności w temp. 18 °C wynosi $1{,}6 \cdot 10^{-10}$). Rozpuszcza się w HCl i HNO_3.

Wymagania techniczne

	ZN-53/MPCh/BP-18		GOST 4211-48	Riedel de Haën	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	zur Anal.	
Zawartość $BaCrO_4$ min., %	99,0	98,0	98		99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje rozp. w H_2O	0,05	0,1	0,05		
2) substancje nierozp. w HCl	0,1	0,2	0,1	0,1	0,10
3) chlorki (Cl)	0,15	0,3	0,15	0,01	0,005
4) węglany (CO_3)	0,05	0,1	0,05		
5) siarczany (SO_4)				0,02	
6) wilgoć				1,0	1,0
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)				0,1[1])	wg przep

[1]) Preparat może jeszcze zawierać najwyżej po 0,001% metali ciężkich, żelaza i azotanów.

Otrzymywanie [1]

Do ogrzanego do temp. 70—80 °C roztworu 125 g $K_2Cr_2O_7$ w 600—700 ml wody dodaje się porcjami (po 5—6 g) 60—65 g techn. Na_2CO_3, aż odczyn roztworu będzie słabo zasadowy (wobec fenoloftaleiny). Roztwór sączy się, przesącz ogrzewa do temp. 70—80 °C, zakwasza 10 ml 80-proc. CH_3COOH (cz.) i dodaje gorący, przesączony roztwór 250 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz.) w 600—700 ml wody. Sprawdza się, czy strącenie jest całkowite (z próbki roztworu nie powinien strącać się osad po dodaniu roztworu $BaCl_2$). Mieszaninę ogrzewa się przez 40—50 min, roztwór dekantuje, a osad odsącza, przemywa gorącą wodą, aż usunie się chlorki, suszy w temp. 130 °C, rozciera (*pod wyciągiem!*) i przechowuje w słoiku z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 200 g (95%).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $BaCrO_4$. Wilgoć. Ok. 1 g preparatu po zważeniu suszy się przez 18 godz nad H_2SO_4. Strata masy nie powinna przekraczać 1%. 0,30 g wysuszonej próbki umieszcza się w kolbce z doszlifowanym korkiem, dodaje 50 ml wody, 3 g KJ, a następnie 7 ml HCl. Trzyma się w ciemności, często wstrząsając, a po 15 min rozcieńcza 75 ml wody i wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi przy końcu miareczkowania. Wprowadza się poprawkę na jod oznaczony w ślepej próbie. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}008444$ g $BaCrO_4$.

2. Substancje nierozp. w HCl. Ogrzewa się 2 g preparatu z 50 ml wody i 10 ml HCl do chwili, aż więcej substancji już się nie będzie rozpuszczać. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą, aż przesącz będzie bezbarwny, i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu nie powinno być więcej niż 2,0 mg.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 30 ml wody, dodaje 10 ml HNO_3 i dzieli na 2 równe części. Obie części ogrzewa się do temp. 50 °C, do jednej dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, do drugiej 1 ml wody. Po upływie 5 min obie części powinny być jednakowo klarowne.

4. Metale alkaliczne. 1 g preparatu gotuje się z 25 ml wody przez 5 min i sączy. Przesącz powinien być bezbarwny.

Barowy fluorek

BaF_2

Barium fluoratum — Фтористый барий, фторид бария — Barium fluoride — Bariumfluorid

C. cz. 175,34

Własności

Bezbarwne, przezroczyste kryształy o gęstości 4,893 ± 0,008 (25 °C), tt. 1353 °C, tw. [2] 2260 °C. W wodzie nieco rozp. (ok. 1,6 g w 1 l wody w temp. 18 °C) i rozpuszczalność nieco wzrasta z temp. Rozp. w HCl, HF, HNO_3 i w roztworach NH_4Cl.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 96.

[2] Wg starszych źródeł $d = 4{,}82$—4,83. Tt. i tw. podano wg Brauera, t. I, str. 219. Dane są b. rozbieżne, np. tw. ekstrapolowana z krzywej prężności pary wynosi 2137 °C.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-869 Cz. d. a.	ZN-59/MPCh/N-869 Cz.	GOST 7168-54 Cz.	Baker An. reag.
Zawartość BaF_2 min., %	97,0	95,0	99	98,0
Wilgoć maks., %	0,2	0,5	0,4[1]	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje rozp. w H_2O	0,5	1,0		
2) substancje niestrącalne H_2SO_4				0,30
3) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,004
4) siarczany (SO_4)	0,015	0,05	0,1	
5) substancje lotne z HF	0,2	0,5		
6) krzem (Si)			0,04	
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,01	0,005
8) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,005	0,004
9) azot całkowity (N)			0,02	

Otrzymywanie [2]

Z $BaCO_3$ i HF. $BaCO_3$ dodaje się małymi porcjami do HF znajdującego się w nadmiarze w platynowej parownicy i mieszaninę słabo ogrzewa, aż ustanie wydzielanie się CO_2. Po zdekantowaniu cieczy osad suszy się na łaźni wodnej, bada na obecność węglanów i w celu rozłożenia domieszki kwaśnych fluorków stapia w platynowym tyglu w atmosferze suchego i obojętnego gazu.

Barowy fluorokrzemian

$BaSiF_6$

(Sześciofluorokrzemian barowy)

Barium silicofluoricum — Кремнефтористый барий, кремнефторид бария — Barium fluorosilicate (hexafluorosilicate) — Bariumsilicofluorid, kieselfluorwasserstoffsaures Barium

C. cz. 279,42

Własności

Kryształy w kształcie igiełek o gęstości 4,29 (21 °C); rozkładają się w temp. 300 °C na BaF_2 i SiF_4. W 100 g wody rozpuszcza się 0,015 g w temp. 0 °C, 0,0235 g w temp. 25 °C, 0,033 g w temp. 50 °C i 0,091 g w temp. 100 °C, ulegając powoli hydrolizie. Rozp. w roztworach NH_4Cl, nieco w rozcieńczonych kwasach, nierozp. w alkoholu.

Wymagania techniczne wg ZN-59/MPCh/N-870 dla gatunku cz.

Zawartość $BaSiF_6$ min., %	99,5
pH roztworu wodnego	4,4—5,2
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje rozp. w H_2O	0,5
2) straty suszenia	0,5
3) chlorki (Cl)	0,05

[1] Straty prażenia.
[2] W. Olbrich: Dissert. T. H. Breslau 1929, str. 2 (wg Brauera, loc. cit.).

Otrzymywanie [1]

25 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się w 70 ml wody i dodaje 30-proc. H_2SiF_6, jak długo strąca się osad (potrzeba ok. 40 ml). Osad odsącza się, przemywa wodą do usunięcia chlorków i suszy najpierw w temp. 110—120 °C, a potem w eksykatorze nad P_2O_5. Wydajność prawie ilościowa.

Barowy nadtlenek

BaO_2 $BaO_2 \cdot 8H_2O$

Barium peroxydatum — Перекись бария — Barium peroxide (superoxide) — Bariumperoxyd

C. cz. 169,34 C. cz. 313,47

Własności

BaO_2 jest białą substancją podobną do MgO, w stanie suchym trwałą. Ogrzewany w próżni rozkłada się na BaO i O_2 w stosunkowo niskiej temperaturze 500—600 °C, na powietrzu powyżej 700 °C (poniżej 700 °C zachodzi reakcja odwrotna). W wodzie prawie nierozp., lecz powoli tworzy z nią $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Z kwasami tworzy odpowiednie sole i H_2O_2. Również z CO_2 w obecności wilgoci tworzy węglan i H_2O_2.

$BaO_2 \cdot 8H_2O$ białe, błyszczące kryształy, mało w wodzie rozp.: w 100 g wody w temp. pokojowej rozpuszcza się 0,168 g $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Roztwór ma odczyn zasadowy. Hydrat jest mniej trwały niż BaO_2, nawet przy przechowywaniu w szczelnie zamkniętym naczyniu. Ogrzewany powoli do temp. 130 °C traci 7,5 cząsteczek wody. Resztę wody traci dopiero powyżej 200 °C, częściowo się przy tym rozkładając.

Przechowuje się w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Wymagania techniczne dla BaO_2

	TWT/FOCh/Odcz/87/58	GOST 6054-51		B. D. H.	Riedel de Haën	Rosin
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	zur Anal	
Zawartość BaO_2 min., %	85,0	85	80	85—90	85	85
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w HCl		0,02	0,05	0,03		1,5
2) chlorki (Cl)	0,02	0,005	0,01		0,02	0,010
3) azot całkowity (N)	0,02	0,005	nie norm.		0,01	0,010
4) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,002	0,004	0,002	0,001	0,003
5) żelazo (Fe)	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,010
6) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	1	0,1	0,2	0,4	1,0	0,70

[1] C. J. Hoffman i H. S. Gutowsky, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 145.

Otrzymywanie BaO_2

1) Z BaO i O_2. Czysty [1], porowaty BaO (uzyskany z $BaO_2 \cdot 8H_2O$) ogrzewa się przez 2 godz do temp. 500 °C w strumieniu O_2, który po oczyszczeniu z CO_2 i osuszeniu H_2SO_4 zawiera jeszcze 0,001 g H_2O w 1 l gazu. Uzyskuje się bezwodny, prawie 100% BaO_2.

2) Przez odwadnianie $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Preparat [2] suszy się najpierw pod zmniejszonym ciśnieniem w eksykatorze zawierającym $CaCl_2$ i podgrzewanym z zewnątrz, a następnie w suszarce próżniowej, zwanej „pistoletem osuszającym", zawierającej P_2O_5 i ogrzewanej do temp. 100 °C.

3) Do roztworu 100 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz.) w 250 ml wody dodaje [3] się 250 ml 30-proc. H_2O_2, miesza, dodaje 200 ml NH_4OH (0,91) i znowu miesza. Osad przemywa się 2—3 razy zimną wodą przez dekantację, odsącza i na sączku przemywa. Przemyty $BaO_2 \cdot 8H_2O$ suszy się w porcelanowej parownicy w temp. 50—70 °C, rzadko rozcierając łopatką. Gdy preparat stanie się sypką masą, podwyższa się temp. do 75—80 °C. Uzyskuje się 55—60 g preparatu o zawartości 96% BaO_2. Można tak uzyskać i preparat gatunku cz. d. a., lecz zależy to od czystości odczynników i dokładności przemywania.

4) 8 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (ch. cz.) rozpuszcza [3] się w 340 ml wody wolnej od CO_2, roztwór oziębia się do temp. 0 °C i dodaje 10 ml 3-proc. H_2O_2. Osad przemywa się 50 razy wodą wolną od CO_2. Używając odczynników ch. cz. i stosując aparaturę [4] pozwalającą wykonywać wszystkie czynności bez dostępu CO_2 można otrzymać preparat bardzo czysty, zawierający po odwodnieniu 99% BaO_2. Preparat jako hydrat przechowuje się w postaci pasty. Przy przemywaniu bowiem alkoholem i eterem lub przy suszeniu nad $CaCl_2$ preparat częściowo się odwadnia.

Badanie czystości BaO_2 (wg Rosina)

1. Zawartość BaO_2. Do 0,3 g preparatu dodaje się 30 ml wody i 25 ml 10-proc. HCl i roztwór miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,008467 g BaO_2.

2. Substancje nierozp. w HCl. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml H_2O i 5 ml HCl, ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej, sączy, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 15 mg.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 30 ml wody i 2 ml HNO_3, sączy i rozcieńcza wodą do 50 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej, do której wzięto 0,010 mg Cl^-.

4. Związki azotu. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i 2 ml lod. kwasu octowego w kolbie destylacyjnej, dodaje 0,5 g sproszkowanego stopu Devardy i 30 ml 10-proc. NaOH. Po upływie 2 godz oddestylowuje się 40 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 3 krople 1 n HCl. Destylat rozcieńcza się do 50 ml. Do 20 ml roztworu dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniej-

[1] Gmelin, Nr systematyczny **30** (Ba), str. 97.
[2] P. Askenasy i R. Rose: *Z. anorg. Chem.* **189**, 7 (1930).
[3] Kariakin i Angiełow, str. 88.
[4] С. И. Райхштейн i И. А. Казарновский: Ж. Ф. Х. **3**, 86 (1932).

sze od spowodowanego przez 0,1 mg N (0,4 mg NH_4Cl), z którym postąpiono w ten sam sposób, jak z preparatem.

5. *Metale alkaliczne i wapń.* Rozpuszcza się 2 g preparatu w 120 ml wody i 5 ml HCl. Roztwór ogrzewa się do wrzenia i dodaje 25 ml 10-proc. H_2SO_4. Na drugi dzień rozcieńcza się do 150 ml, miesza i sączy. 75 ml przesączu odparowuje się i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 7 mg.

6. *Metale ciężkie.* 2,5 g preparatu odparowuje się z 20 ml wody i 5 ml HCl do sucha. Dodaje się 20 ml gorącej wody i znowu odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w wodzie, roztwór rozcieńcza do 50 ml i sączy (roztwór S). Do 10 ml roztworu S daje się 0,03 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 30 ml roztworu S dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

7. *Żelazo.* Do 4,0 ml roztworu S (p. próba 6) dodaje się 2 ml HCl, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia kontrolnej próby, do której wzięto 0,02 mg Fe^{3+}.

Barowy octan

$Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$

Barium aceticum — Уксуснокислый барий, ацетат бария — Barium acetate — Bariumacetat

C. cz. 309,47

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 2,02, łatwo wietrzejące na powietrzu. Z roztworów wodnych wykrystalizowują tylko poniżej 24,7 °C (w zakresie 24,7—41 °C krystalizuje sól jednowodna, a powyżej 41 °C — bezwodna) .W 100 g wody rozpuszcza [1] się 59 g $Ba(CH_3COO)_2$ w temp. 0 °C.

Gęstość [2] roztworów wodnych w zależności od stężenia jest następująca·

% wag.	d_4^{18}	% wag.	d_4^{18}	% wag.	d_4^{18}	% wag.	d_4^{18}
1	1,0059	10	1,0745	20	1,1599	28	1,2356
2	1,0133	12	1,0908	22	1,1782	30	1,2554
4	1,0282	14	1,1075	24	1,1970	35	1,3069
6	1,0433	16	1,1246	26	1,2161	40	1,3608
8	1,0587	18	1,1421				

Bardzo mało rozp. w alkoholu. *Trujące.* Gęstość jednowodnego preparatu 2,19, bezwodnego 2,47.

[1] Poradnik, str. 188.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 92.

Wymagania techniczne

Gatunek	Zn-56/MPCh/F-547[1]		GOST 5816-51[2]	B.D.H.[3]	E. Merck[3]
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	AnalaR	Zur. Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	98	99	
pH 5-prcc. roztworu				7,0—8,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,05	0,01		0,005
2) wolny kwas (CH_3COOH)	0,1	0,5			0,05
3) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,002	0,0003	0,0005
4) azot ogólny (N)	0,002	0,005	0,001		
5) azotany (NO_3)				0,004	0,001
6) fosforany (PO_4)					0,0005
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,002	0,0009
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,00025	0,001	0,0005
9) stront i wapń (siarczany)	0,1	0,2	0,02	0,1	0,002[4]
10) metale alkaliczne (siarczany)	0,05	0,1	0,02		0,1
11) substancje redukujące $KMnO_4$ (HCOOH)					0,025

Otrzymywanie

Preparat cz. lub cz. d. a. uzyskuje się [5] w następujący sposób: do 125 ml gorącego 16-proc. CH_3COOH wsypuje się $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (cz.) lub $BaCO_3$ (cz.) do odczynu obojętnego (błękit bromotymolowy powinien zabarwić się na żółtozielono). Potrzeba 55—58 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ lub 34—36 g $BaCO_3$. Następnie dodaje się 2—3 g węgla aktywowanego, gotuje przez kilka minut, sączy na gorąco i odparowuje przesącz do gęstości 1,39 (w temp. wrzenia), dodając 2—3 krople kwasu octowego. Do ochłodzonego do temp. 20 °C roztworu dodaje się 100 ml alkoholu, dobrze miesza i po 10—12 godz odsącza wydzielone kryształy, które suszy się w temp. pokojowej w ciągu kilku dni, aż zniknie zapach alkoholu. Uzyskuje się 28—30 g preparatu.

Preparat bezwodny uzyskuje się przez suszenie w temp. ok. 150 °C.

Badanie czystości $Ba(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. Bada się jak $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

2. Wolny kwas. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 3 krople 0.1-proc. fenoloftaleiny. Do pojawienia się różowego zabarwienia potrzeba maks. 0,4 ml 0,1 n KOH. 1 ml 0,1 n KOH = 0,0060 g CH_3COOH.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 5 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

---

[1] Dla soli jednowodnej.

[2] Dla soli trójwodnej. Wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są takie same jak wg ZN z tym, że nie podają zawartości wolnego kwasu, a zawartość $Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ powinna wynosić co najmniej 98%.

[3] Dla soli bezwodnej.

[4] Wapń (Ca).

[5] Kariakin i Angiełow, str. 92.

4. Fosforany. 4 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 9 ml 16-proc. H_2SO_4, odparowuje do sucha, rozciera z 40 ml wody, rozcieńcza do 50 ml i sączy. Do 25 ml przesączu dodaje się 1 ml H_2SO_4 i po 1 ml obu odczynników [1] na PO_4 i przez 5 min trzyma na łaźni wodnej w temp. 60 °C. Obserwowane po 10 min niebieskie zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

5. Azotany. Do 2,5 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga i bada dalej jak NH_4Cl (str. 33).

6. Metale ciężkie. Do 2 g preparatu w 15 ml wody dodaje się 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

7. Żelazo. 4 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 5 ml 9-proc. HNO_3, ogrzewa do wrzenia, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C, rozcieńcza do 20 ml i sączy. 10 ml przesączu rozcieńcza się do 20 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

8. Wapń. 12 ml 9-proc. HNO_3 odparowuje się z 5 g preparatu na łaźni wodnej, ogrzewa na łaźni piaskowej w temp. ok. 140 °C usuwając wodę i nadmiar kwasu, chłodzi, proszkuje, zalewa 10 ml bezw. alkoholu, w dobrze zamkniętej kolbie trzyma przez 2 godz często wstrząsając. Dodaje się 10 ml bezw. eteru, wstrząsa i pozostawia na 15 godz. Dodaje się po 15 ml bezw. alkoholu i bezw. eteru, dobrze miesza i sączy. 25 ml przesączu odparowuje się, osad rozpuszcza w 5 ml wody, dodaje 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 2,5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, chłodzi do temp. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w 5 ml roztworu zawierającego $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+} po dodaniu NH_4OH i $(NH_4)_2C_2O_4$.

9. Metale alkaliczne. 1 g preparatu ogrzewa się z 150 ml wody i 3 ml 25-proc. HCl do wrzenia, dodaje 10 ml gorącego 16-proc. H_2SO_4, sączy, 150 ml przesączu stęża do 10 ml, dodaje po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, chłodzi do temp. 10 °C, rozcieńcza wodą do 15 ml i pozostawia na 3 godz. Sączy się i 10 ml przesączu odparowuje i praży. Osadu powinno pozostać maks. 2 mg.

10. Substancje utleniane $KMnO_4$. Do 200 ml wrzącej wody dodaje się 0,27 ml 0,1 n $KMnO_4$ i dalej przez 5 min ogrzewa do wrzenia. Woda powinna być jasnoróżowa i klarowna. Po dodaniu 5 g preparatu i ponownym gotowaniu przez 5 min ciecz powinna być różowa i klarowna.

Barowy siarczan

$BaSO_4$

Barium sulfuricum — Сернокислый барий, сульфат бария — Barium sulphate (sulfate) — Bariumsulfat

C. cz. 233,40

Własności

Biały proszek o gęstości 4,50 (15 °C), topniejący w temp. 1580 °C z częściowym rozkładem. W wodzie prawie nierozp. ($2{,}2 \cdot 10^{-4}$ g w 100 g wody w temp. 18 °C; $I_r = 8{,}7 \cdot 10^{-9}$ w temp. 18 °C), nie rozpuszcza się także w kwasach, alkoholu, rozpuszcza natomiast w gorącym stęż. H_2SO_4.

[1] Odczynnik A: 5 g molibdenianu amonowego w 100 ml 1 n H_2SO_4. Odczynnik B: 0,2 g siarczanu *p*-metylo-aminofenolu (metolu) i 20 g $K_2S_2O_5$ rozpuszcza się na zimno w 100 ml wody. Stosowane także w „AnalaR" standards.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-59/C-80250		GOST 3158-46		Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje rozp. w HCl	0,15	0,25	0,15	0,25	0,25
2) wolna zasada	wg przep.[1])	nie norm.			wg przep.
3) wolny kwas (H_2SO_4)	0,01	nie norm.			
4) chlorki (Cl)	0,001	0,02	0,10	0,20	0,001
5) azotany (NO_3)	0,005	0,01	0,005	0,010	
6) fosforany (PO_4)	0,001	nie norm.			0,001
7) rozpuszczalne siarczany (SO_4)	0,02	0,03	0,02	0,03	
8) krzemiany					wg przep.
9) straty prażenia					1,5
10) rozpuszczalne sole barowe	wg przep.[2])		wg przep.[3])		0,001
11) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,002	0,003	0,001
12) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,001	0,003	0,003
13) arsen (As)	0,0001	nie norm.			0,0001
14) substancje organ.					brak reakcji

Otrzymywanie

1) Do gorącego roztworu[4]) 110 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ w 500 ml wody powoli wlewa się gorący roztwór 45 ml stęż. H_2SO_4 w 240 ml wody. Po opadnięciu osadu sprawdza się, czy strącenie jest całkowite (dodając kilka kropli rozc. H_2SO_4), klarowny roztwór ostrożnie zlewa się, osad 5—6 razy przemywa przez dekantację gorącą wodą, sączy i dalej przemywa gorącą wodą, aż usunie się chlorki (próbka przesączu powinna pozostać klarowna przez 3—5 min po dodaniu $AgNO_3$). Suszy się w temp. 50—70 °C. Uzyskuje się 100 g soli (95%).

2) $BaSO_4$ w zależności od warunków strącania zawiera różne zanieczyszczenia. Można zapobiec[5]) współstrącaniu, gdy roztwory soli barowej i siarczanu (czy H_2SO_4), w przybliżeniu w równoważnej ilości (z małym nadmiarem soli barowej), wlewa się kroplami do wrzącego roztworu HCl.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Wolna zasada, wolny kwas. 2 g $BaSO_4$ wstrząsa się przez kilka minut z 25 ml gorącej wody, sączy i do przesączu daje 2 krople 2-proc. fenoloftaleiny. Roztwór powinien być bezbarwny. Czerwone zabarwienie powinno pojawić się po dodaniu najwyżej 0,4 ml 0,02 n NaOH.

---

[1]) 2 g preparatu i 25 ml gorącej wody wstrząsając ogrzewa się przez kilka minut, po czym sączy. Przesącz po dodaniu 2 kropli 0,1-proc. fenoloftaleiny powinien być bezbarwny.

[2]) 10 g preparatu ługuje się mieszaniną 90 ml wody i 10 ml lod. kwasu octowego, ogrzewa do wrzenia, często przy tym wstrząsając i po ochłodzeniu sączy. 50 ml przesączu odparowuje się do sucha, pozostałość ogrzewa z 20 ml wody, sączy i do przesączu dodaje 3—4 krople 16-proc. H_2SO_4. Po upływie godziny ciecz powinna być przezroczysta.

[3]) Jak w odnośniku 2), z tym, że ciecz obserwuje się już po upływie 1 min, a nie godziny.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 91.

[5]) Gmelin, Nr systematyczny **30**, str. 263.

2. Straty prażenia. Praży się 2 g $BaSO_4$. Strata masy nie powinna przekraczać 1,5%.

3. Substancje organiczne. 1 g $BaSO_4$ ogrzewa się w świeżo wyprażonej probówce. Nie powinny pojawić się ani białe dymy, ani widoczne ściemnienie $BaSO_4$.

4. Chlorki. Gotuje się 2 g $BaSO_4$ przez 10 min z 50 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy. Do 25 ml przesączu dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,01 mg Cl^-.

5. Fosforany. Gotuje się 4 g $BaSO_4$ przez 10 min z 30 ml wody i 5 ml HNO_3. Rozcieńcza się wodą do 40 ml, sączy i 20 ml przesączu odparowuje do sucha. Do osadu dodaje się 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i 20 ml ciepłej wody, a potem po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-} (p. str. 397) i ogrzewa do temp. 60 °C przez 10 min. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego zawierającego 0,02 mg PO_4^{3-} oraz te same ilości H_2SO_4, wody i odczynnika na PO_4^{3-}, z którymi postąpiono w podobny sposób.

6. Krzemiany. Miesza się 0,5 g $BaSO_4$ z 4 g Na_2CO_3 i stapia w tyglu platynowym. Stop chłodzi się, rozdrabnia i gotuje z 50 ml wody. Sączy się i do przesączu dodaje HCl w małym nadmiarze: nie ma osadu. Roztwór znowu zagotowuje się i alkalizuje NH_4OH; może utworzyć się najwyżej nieznaczny osad.

7. Arsen. Do destylacji bierze się 2 g $BaSO_4$. Zabarwienie powinno odpowiadać najwyżej $2 \cdot 10^{-6}$ g As.

8. Substancje rozp. 10 g $BaSO_4$ gotuje się z 90 ml wody i 5 ml HCl przez 10 min, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. 50 ml przesączu odparowuje się do sucha, do osadu dodaje 10 ml gorącej wody i 2 krople HCl, sączy i osad przemywa 5 ml gorącej wody. Przesącz odparowuje się do sucha i suszy w temp. 105 °C w ciągu 2 godz. Osadu powinno być najwyżej 12,5 mg (osad zachować!).

9. Rozp. sole barowe. Osad z poprzedniej próby ogrzewa się z 5 ml wody, sączy i do przesączu dodaje 0,3 ml 10-proc. H_2SO_4. W ciągu 30 min nie powinno pojawiać się zmętnienie.

10. Metale ciężkie. 4 g $BaSO_4$ gotuje się z 30 ml wody, 2 ml HNO_3 i 1 ml HCl przez 10 min, sączy, osad przemywa 10-20 ml gorącej wody i przesącz odparowuje do sucha. Osad ługuje się 1 ml 1 n HCl i 15 ml gorącej wody, sączy (jeśli trzeba) i rozcieńcza do 40 ml (roztwór S). 20 ml roztworu S rozcieńcza się do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym zawierającym w tej samej objętości 0,02 mg Pb^{2+}, 0,2 ml 1 n HCl i 10 ml wody siarkowodorowej.

11. Żelazo. Do 5 ml roztworu S (p. próba 10) dodaje się 2 ml HCl, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Zabarwienie czerwone nie powinno być ciemniejsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,015 mg Fe^{3+}.

Barowy siarczek

BaS

Barium sulfuratum — Сернистый барий, сульфид бария — Barium sulfide (sulphide) — Bariumsulfid

C. cz. 169,40

Własności

Białe, czasem lekko szare (obecność rozproszonego C) lub różowe (obecność Fe) kryształy regularne. Gęstość 4,33. (z danych rentgen.; z oznaczeń otrzymuje się 4,25—4,30). Tt. >2000 °C. Na powietrzu utleniają się, a częściowo

rozkładają z wydzieleniem H_2S i utworzeniem $BaCO_3$, $BaSO_4$ i $Ba(OH)_2$. W wodzie BaS rozpuszcza się, lecz ulega hydrolizie. Ogrzane roztwory barwią się na żółto, przy czym na skutek utleniania wydziela się $BaSO_4$ i S. Kwasy oraz CO_2 rozkładają BaS. *Trujący!* Przechowywać należy w szczelnie zatkanym naczyniu.

$BaS \cdot 6H_2O$ albo $Ba(OH)(HS) \cdot 5H_2O$ tworzy bezbarwne, sześcioboczne płytki, zachowujące się na powietrzu jak BaS. Po ogrzaniu tracą najpierw H_2O, powyżej temp. 250 °C — H_2S, ale dopiero powyżej temp. 300—350 °C wydzielają większe ilości H_2O i H_2S. W wodzie rozp., nierozp. w alkoholu, nawet gorącym.

Wymagania techniczne (dla $BaS \cdot 6H_2O$)

	ZN-59/MPCh/ N-856		BTY PY-1050-54[1])
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość $BaS \cdot 6H_2O$ min., %	90,0	90,0	90[2])
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w HCl	0,4	0,6	
2) substancje utleniane J_2 (BaS_2O_3)	0,5	1,5	3,0
3) wilgoć	1,0	1,0	
4) azot całkowity (N)	0,005	0,01	
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,005	
6) żelazo (Fe)	0,001	0,005	
7) arsen (As)	0,001	0,002	0,00015

Otrzymywanie

1) Najczystszy BaS otrzymuje się[3]) przez przepuszczanie w temp. 350 °C mieszaniny $H_2S - H_2$ nad metalem uzyskanym przez rozkład $Ba(N_3)_2$ w próżni.

2) 50 g roztartego[1) 4)] na proszek $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (otrzymuje się przez odwadnianie $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ w temp. 110 °C) ogrzewa się przez kilka godzin w temp. 200 °C w strumieniu H_2S i w obecności H_2S chłodzi. Uzyskuje się 45 g preparatu o zawartości 70—80% BaS.

3) BaS można też otrzymać[1)] przez redukcję $BaSO_4$ w temp. 800—1000 °C przez 2—3 godz gazem świetlnym, CO, gazem generatorowym lub wodorem. Redukowanie węglem wymaga wyższej temp. (1100—1200 °C) i produkt reakcji będzie zanieczyszczony węglem.

4) $BaS \cdot 6H_2O$ uzyskuje się[5)] z roztworów $Ba(OH)_2$ i $Ba(HS)_2$, przy czym $Ba(HS)_2$ musi być użyty ze znacznym nadmiarem. Krystalizować powinno się w temp. wyższej od 52,5 °C, gdyż w niższej temp. produkt będzie zanieczyszczony $Ba(OH)_2$.

$Ba(HS)_2$ otrzymuje się nasycając siarkowodorem roztwór $Ba(OH)_2$ lub BaS.

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 89.
[2]) W momencie opuszczania zakładu produkcyjnego. W miesiąc później preparat nie powinien zawierać mniej niż 79,9%.
[3]) E. Tiede i A. Schleede: *Ber.* **53**, 1725 (1920).
[4]) V. H. Veley: *J. Chem. Soc.* **49**, 370 (1886).
[5]) E. Terres i K. Brückner: *Z. Elektrochem.* **26**, 14, (1920).

Barowy szczawian

BaC_2O_4

Barium oxalicum — Щавелевокислый барий, оксалат бария — Barium oxalate — Bariumoxalat

C. cz. 225,36

Własności

Bezbarwny, krystaliczny proszek, w wodzie b. słabo rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się 0,0058 g BaC_2O_4 w temp. 0 °C, 0,0211 g w temp. 100 °C. Przyłączając wodę łatwo tworzy półwodzian. Istnieją i inne wodziany.

Ogrzewany do temp. 400 °C rozkłada się na $BaCO_3$, CO i C. *Trujący.*

Wymagania techniczne wg ZN-60/MPCh/N-908

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość BaC_2O_4 min., %	99,0	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl	0,05	0,1
2) substancje niestrącalne przez H_2SO_4 (siarczany)	0,2	0,5
3) chlorki (Cl)	0,003	0,01
4) azot całkowity (N)	0,002	0,005
5) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01
6) żelazo (Fe)	0,003	0,01
7) wapń i stront (siarczany)	0,3	0,5
8) sód (Na)	ślady	

Otrzymywanie [1]

Wrzący roztwór $H_2C_2O_4$ zobojętnia się roztworem $Ba(OH)_2$, osad przemywa gorącą wodą do zaniku odczynu kwaśnego i w końcu ogrzewa przez kilka godzin z wodą na łaźni wodnej. Otrzymane kryształy $BaC_2O_4 \cdot 1/2\,H_2O$ tracą wodę w temp. 140—150 °C.

Barowy tlenek

BaO

Barium oxydatum — Окись бария — Barium oxide — Bariumoxyd

C. cz. 153,34

Własności

Biały proszek o gęstości 5,72 i tt. 1923 °C. Łatwo absorbuje wilgoć i CO_2 (stąd zastosowanie do osuszania gazów). Z wodą tworzy $Ba(OH)_2$. Ogrzany

[1] Gmelin, Nr systematyczny **30**, str. 322.

(poniżej temp. 700 °C na powietrzu) łączy się z O_2 i tworzy BaO_2. Rozpuszcza się w alkoholu. *Trujący.*

Wymagania techniczne wg GOST 10203-62

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość BaO min., %	98	96
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) węglan barowy ($BaCO_3$)	1,00	1,70
2) nadtlenek barowy (BaO_2)	1,5	2,0
3) substancje nierozp. w HCl	0,05	0,10
4) chlorki (Cl)	0,005	0,010
5) metale ciężkie (Cu)	0,001	0,002
6) żelazo (Fe)	0,002	0,005
7) substancje niestrącalne przez H_2SO_4	0,5	1,0

Otrzymywanie

1) Czysty BaO uzyskuje się [1] z czystego $Ba(NO_3)_2$, którego 60 g rozciera się na proszek i umieszcza w szamotowym tyglu o poj. 70 ml. Przykryty tygiel wstawia się do pieca elektrycznego, umieszczonego pod wyciągiem. Najpierw przez 30 min usuwa się wilgoć, potem temp. podwyższa się do 800 °C, przy czym sól topi się. Powoli, w ciągu 40—50 min, podwyższa się temp. do 900 °C, a w końcu trzyma się jeszcze przez 20—30 min w temp. 1000—1100 °C. Tygiel chłodzi się w eksykatorze ze stałym NaOH. Po upływie 20—30 min możliwie szybko przenosi się BaO metalową łopatką do słoika, który szczelnie zamyka się. Ze ścian tygla nie należy zeskrobywać BaO, gdyż jest zanieczyszczony. Wydajność 30—35 g.

2) Najbardziej czysty BaO uzyskuje się w następujący sposób [2]: handlowy $Ba(NO_3)_2$ (cz. d. a.) 8 razy przekrystalizowuje się z bardzo czystej wody w naczyniach platynowych lub — z braku tych — w kwarcowych. Osad od ługu oddziela się przez wirowanie na lejku platynowym, co jest skuteczniejsze od sączenia. Na początku krystalizacji i po zakończeniu sączy się roztwór azotanu przez drobnoporowaty sączek szklany. W czasie krystalizacji należy uważać, aby do roztworów nie dostał się pył lub szkodliwe gazy z powietrza w laboratorium. Do gorącego oczyszczanego roztworu $Ba(NO_3)_2$ wlewa się roztwór $(NH_4)_2CO_3$, który uprzednio przedestylowano do naczynia z platyny przy użyciu chłodnicy platynowej. Osad $BaCO_3$ odwirowuje się i po wysuszeniu rozkłada termicznie w próżni. Główną ilość CO_2 usuwa się w temp. 950 °C, a resztę w 1100—1150 °C. W ten sposób unika się topienia substancji.

3) BaO można uzyskać [2] przez ostrożne odwodnienie kilkakrotnie przekrystalizowanego $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ i w końcu przez dwugodzinne ogrzewanie w temp. 800 °C w strumieniu N_2 wolnego od O_2 i CO_2 lub w strumieniu H_2.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 87.

[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 825.

Barowy węglan

$BaCO_3$

Barium carbonicum — Углекислый барий, карбонат бария — Barium carbonate — Bariumcarbonat

C. cz. 197,35

Własności

Biały proszek krystaliczny o gęstości 4,33. Pod wysokim ciśnieniem CO_2 (90 Atm) topi się w temp. 1740 °C, w nieobecności CO_2 — w temp. ok. 900 °C. Ogrzany rozkłada się z wydzieleniem CO_2. Prężność CO_2 w temp. 1100 °C wynosi jeszcze niewiele: 17,7 mm Hg, dopiero w temp. 1360 °C wynosi 1 Atm. W wodzie bardzo mało rozp.: $1{,}72 \cdot 10^{-3}$ g w 100 g wody w temp. 18 °C ($I_r = 8{,}1 \cdot 10^{-9}$ w temp. 18 °C). Lepiej rozpuszcza się w wodzie zawierającej CO_2. Rozpuszcza się w kwasach i roztworach NH_4Cl i NH_4NO_3 (nie rozpuszcza się w roztworach $(NH_4)_2CO_3$ i $(NH_4)_2SO_4$). *Trujący.*

Wymagania techniczne

	ZN-54/MPCh/05-228		GOST 4158-48[1]	B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $BaCO_3$ min., %	99,0	98,0		99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w HCl	0,02	0,1	0,01	brak[2]	0,01
2) wolna zasada ($Ba(OH)_2$)	0,02	0,05	0,01	0,25 ml N/1 %	0,03
3) chlorki (Cl)	0,002	0,02	0,001	0,001	0,002
4) całkowity azot (N)	0,002	0,006	0,001		
5) azotany (NO_3)				0,004	0,003
6) sole amonowe (NH_4)				0,02	
7) siarczki (S)	0,0005	0,001	0,0002	0,002	0,0005
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005[3]	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,001
10) wapń i stront (siarczany)	0,25	0,5	0,1	0,1	wg przep.
11) metale alkaliczne (siarczany)	0,1	0,3	0,05		0,1[4]

Otrzymywanie [5]

1) Do gorącego roztworu 320 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (cz. d. a.) w 2 l wody wpuszcza się CO_2 dopóty, dopóki próbka przesączonej cieczy nie będzie już

[1] Ze zmianami z lipca 1957 r. Wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są podobne do wymagań ZN z tym, że dla gatunku cz. przewidują mniejsze zawartości chlorków (do 0,01%), azotu całkowitego (do 0,005%) i metali alkalicznych (do 0,25%).

[2] 25 g $BaCO_3$ rozpuszcza się w 75 ml 5 n HCl i 100 ml wody i rozcieńcza wodą do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

[3] Oznaczane jako Cu.

[4] Wapń i metale alkaliczne (siarczany).

[5] Kariakin i Angiełow, str. 92.

mętnieć po dodaniu roztworu Na_2CO_3. Osad $BaCO_3$ odsącza się, dobrze przemywa i suszy w temp. 100 °C. Uzyskuje się 100 g preparatu gatunku cz. d. a.

2) Do gorącego roztworu 140 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ (cz.) w 500 ml wody dodaje się, mieszając przy tym, gorący roztwór 180 g $Ba(NO_3)_2$ (cz.) w 1600 ml wody. Po wlaniu całego roztworu $Ba(NO_3)_2$ w roztworze powinien pozostać niewielki nadmiar Na_2CO_3. Po zamieszaniu pozostawia się ciecz, aż osad opadnie. Osad przemywa się gorącą wodą (70 °C) w celu usunięcia azotanów (bada się na obecność NO^- nie tylko przesącz, ale i osad). Po odsączeniu suszy się osad w temp. 100 °C. Uzyskuje się preparat „czysty". Wydajność prawie ilościowa.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $BaCO_3$. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i 15 ml 1 n HCl i miareczkuje 1 n KOH w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n HCl = = 0,09868 g $BaCO_3$.

2. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i 20 ml 25-proc. HCl i sączy przez szklany sączek, który przemywa się i suszy do stałego ciężaru. Osadu może być maks. 1 mg.

3. Wolna zasada. 5 g sproszkowanego preparatu wytrząsa się z 40 ml gorącej, wolnej od CO_2 wody, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy. 30 ml przesączu miareczkuje się 0,1 n HCl w obecności fenoloftaleiny. Różowe zabarwienie powinno zniknąć po dodaniu maks. 0,1 ml 0,1 n HCl.

4. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 9-proc. HNO_3 i 20 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 30 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- po dodaniu HNO_3 i $AgNO_3$.

5. Azotany. 1,6 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i 3 ml 24,8-proc. HCl, ogrzewa do wrzenia, dodaje 6 ml 16-proc. H_2SO_4, chłodzi do temp. ok. 10 °C, rozcieńcza do 20 ml i sączy. 10 ml przesączu bada się jak NH_4Cl (str. 33).

6. Siarczki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 8 ml wody i 2 ml lod. kwasu octowego i dodaje 0,3 ml alkalicznego roztworu $Pb(CH_3COO)_2$ (str. 4). Ściemnienie powinno być słabsze niż w 10 ml wody zawierającej $5 \cdot 10^{-6}$ g S^{2-} po dodaniu 0,1 ml lod. CH_3COOH i 0,3 ml alkalicznego roztworu $Pb(CH_3COO)_2$.

7. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 32,5-proc. CH_3COOH i 10 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 15 ml i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

8. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 6 ml 9-proc. HNO_3 i 14 ml wody, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 30 ml, dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN i wstrząsa. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

9. Wapń i metale alkaliczne. 10 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody i 15 ml 24,8-proc. HCl, zagotowuje, dodaje 30 ml wrzącego 16-proc. H_2SO_4, chłodzi, rozcieńcza do 300 ml i po opadnięciu osadu sączy. 150 ml przesączu odparowuje się na łaźni wodnej. potem na łaźni piaskowej, aż odpędzi się H_2SO_4, i praży do stałego ciężaru. Wykonuje się ślepą próbę z 7,5 ml HCl i 15 ml H_2SO_4. Masy obu prób powinny się mniej różnić niż o 5 mg.

10. Stront. Przy badaniu spektroskopowym niebieska linia strontu (4607,5 Å) może być najwyżej ledwie zaznaczona.

Barowy wodorotlenek[1])

$Ba(OH)_2$ $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

Barium oxydatum hydricum — Гидрат окиси бария, гидроокись бария, едкий барит — Barium hydroxide, caustic baryta — Bariumhydroxyd

C. cz. 171,35 C. cz. 315,48

Własności

$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ — białe, tetragonalne kryształy o gęstości 2,16 (bezw. 4,50), topniejące w temp. 78 °C. W próżni nad H_2SO_4 lub ogrzane do temp. 100 °C tracą 7 cząsteczek wody. Ostatnią tracą z trudem (wg niektórych autorów dopiero w temp. czerwonego żaru). W 100 g wody w temp. 10 °C rozpuszcza się 2,5 g $Ba(OH)_2$ [2]). Roztwory wodne [3]) są silnie zasadowe. Rozpuszcza się nieco w alkoholu. *Trujący.* Przechowuje się w naczyniach szczelnie zamkniętych, gdyż chciwie pochłania CO_2.

Wymagania techniczne dla $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

	PN-58/C-80263		GOST 4107-48[4])			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	97,0	95,0	97	97	97	97	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) węglan barowy ($BaCO_3$)	2,0	3,0	1	2	3	0,5	3,0
2) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,05	0,005	0,01	0,05	brak[5])	0,005
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,02	0,002	0,002
4) siarczki (S)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,0005
5) azotany (NO_3)						0,002	
6) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,002	0,0005
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,005	0,0005	0,002	0,005	0,001	0,0005
8) wapń i metale alkaliczne (siarczany)	0,05	0,1	0,02[6])	0,05[6])	0,1[6])	0,2	0,1 wg przep.
9) stront (Sr)	0,1	nie norm.					

Otrzymywanie

1) Do wrzącego [7]) roztworu wodnego NaOH (1,10—1,15) wsypuje się równoważną ilość sproszkowanego $Ba(NO_3)_2$. Gorący roztwór sączy się, a wydzielone po ochłodzeniu kryształy $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ przekrystalizowuje. Nie zawierają one dających się wykryć analitycznie ilości NO_3^- i CO_3^{2-}.

[1]) Dawniej zwany również „barytą żrącą".
[2]) Poradnik, str. 188.
[3]) Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 136.
[4]) Z poprawką z maja 1954.
[5]) 20 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml 5 n HCl i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.
[6]) Metale alkaliczne (siarczany).
[7]) Gmelin, Nr systematyczny **30** (Ba), str. 116.

2) 180 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ rozpuszcza się [1] w 300 ml wody, dodaje 150—160 ml roztworu NaOH (1,2), mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, pozostawia przez 30 min do sklarowania i sączy gorącą do chłodzonej parownicy porcelanowej zawierającej 50 ml wody. Kryształy odsącza się i przemywa 2 razy porcjami po 4—5 ml wody. 120 g wilgotnego preparatu rozpuszcza się w 150 ml wody w temp. 80—90 °C, dodaje 1,5 ml 3-proc. H_2O_2 i po 10 min sączy. Na drugi dzień odsącza się kryształy, przemywa 1—2 ml wody, suszy unikając dostępu CO_2 i przechowuje w szczelnie zamkniętym słoju. Uzyskuje się 100 g preparatu cz. d. a. (82%).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ i węglanów. 3 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wygotowanej wody i miareczkuje 1 n HCl w obecności fenoloftaleiny. Dodaje się oranżu metylowego i dalej miareczkuje 1 n HCl. Do zmiany barwy powinno się zużyć mniej niż 0,9 ml 1 n HCl. 1 ml 1 n HCl = 0,15774 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ = 0,09868 g $BaCO_3$.

2. Substancje nierozp. w HCl. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody i 15 ml HCl (1,19) i bada dalej jak $BaCl_2$.

3. Chlorki i siarczki. Bada się jak $BaCO_3$.

4. Metale ciężkie. 2 g preparatu odparowuje się z 5 ml 24,8-proc. HCl do sucha, ogrzewa przez 30 min w temp. 105 °C, rozpuszcza w 0,5 ml HCl i 10 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 15 ml i wysyca H_2S. Wykonuje się drugą próbę biorąc $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}, zamiast preparatu. Zabarwienie tej próby powinno być ciemniejsze niż próby z preparatem.

5. Żelazo. Roztwór 2 g preparatu w 5 ml 9-proc. HNO_3 i 15 ml wody bada się jak $BaCO_3$.

6. Wapń i metale alkaliczne. 3 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 24,8-proc. HCl i 100 ml wody, ogrzewa do wrzenia, dodaje 10 ml wrzącego 16-proc. H_2SO_4, chłodzi, rozcieńcza do 200 ml i po opadnięciu osadu sączy. 100 ml przesączu odparowuje się na łaźni wodnej, potem na piaskowej i praży do stałego ciężaru. Osadu powinno być mniej niż 1,5 mg.

7. Stront. Bada się jak $BaCO_3$.

Beryl

Be

Beryllium — Бериллий — Beryllium, glucinium — Beryllium

C. at. 9,012

Własności

Stalowo-szary metal, twardy i kruchy w temp. pokojowej, kowalny w temp. czerwonego żaru, o gęstości 1,84, tt. ok. 1280 °C. Na suchym powietrzu nie zmienia się, ogrzany spala się energicznie, jeśli jest w postaci

[1] Kariakin i Angiełow, str. 86.

proszku. Z wodą nie reaguje, gdyż pokrywa się cienką warstewką BeO. Nie reaguje z H_2, natomiast łatwo reaguje z innymi niemetalami, jak np. N_2, Cl_2, P, S itd. Z kwasów wydziela H_2, z 10-proc. KOH reaguje po ogrzaniu, a z 50-proc. KOH na zimno, tworząc berylany i wydzielając H_2.

Otrzymywanie

1) Czysty Be otrzymuje się przez elektrolizę [1]. Np. w tyglu z najczystszego grafitu, służącym za anodę, elektrolizuje się w temp. 1350 °C mieszaninę fluorków: Na, Ba i Be, stosując jako katodę chłodzony wodą pręt żelazny. Uzyskuje się metal o zawartości do 99,8% Be.

2) Do elektrolizy można też użyć $BeCl_2$ w mieszaninie z chlorkami alkalicznymi [2]. Ze względu na lotność $BeCl_2$ temp. nie może przekraczać 730 °C. Elektrolizę przeprowadza się w naczyniu ze stali V_2A, przy użyciu blachy wolframowej jako katody i pręta węglowego jako anody (w atmosferze wodoru). Beryl wydziela się w postaci łusek, które odsącza się od stopu, przemywa wodą z dodatkiem NH_4OH, wiruje i dalej oczyszcza przez wprowadzenie do mieszaniny bromku etylenu i alkoholu ($d = 1{,}95$). Ze względu na dużą powierzchnię łuski te zawierają drobne ilości wody i warstewkę BeO. Sprasowuje się więc je i stapia w atmosferze Ar na podłożu z Be lub w próżni. W ten sposób uzyskuje się technicznie metal, którego czystość przekracza 99,8%.

3) Najczystszy beryl uzyskuje się przez destylację [3] w wysokiej próżni berylu uzyskanego przez elektrolizę. Destylowany metal umieszcza się w tyglu ze spiekanego BeO, który z kolei umieszcza się w tyglu korundowym na warstwie BeO. Przestrzeń między tyglami wypełnia BeO. Na tyglu z BeO umieszcza się kondensacyjną nasadkę z BeO w kształcie tygla (rurkowego), lecz z otworem w dnie, aby móc śledzić przebieg destylacji. Całość umieszcza się w zatopionej rurze kwarcowej, którą zamyka stożek metalowy, chłodzony wodą i uszczelniony apiezonem. W stożku jest otwór obserwacyjny przykryty szkiełkiem kwarcowym. Rurę łączy się z żelazną pompą dyfuzyjną rtęciową (2-stopniową), pozwalającą uzyskać w czasie destylacji próżnię $< 10^{-3}$ mm Hg.

Surowy Be może zawierać zanieczyszczenia (np. gazy), które powodują pryskanie stopionego Be i dlatego najpierw odgazowuje się metal bez nasadki na tyglu, dopóki stop nie uspokoi się. Po oziębieniu nakłada się nasadkę i destyluje po osiągnięciu wysokiej (głębokiej) próżni i temp. 1400—1500 °C (osiąga się ją za pomocą prądów indukcyjnych wysokiej częstotliwości). Destylacja trwa ok. 20 min. Przerywa się ją, gdy przedestyluje 3/4 wsadu. W nasadce — w zależności od temp., w jakiej destylowano — Be znajduje się w postaci dużych pereł, powłoki (dającej się łatwo oddzielić) lub dendrytów. Czystość produktu co najmniej 99,97%.

---

[1] H. A. Sloman: *J. Inst. Met.* **44**, 365 (1932); W. Kroll, p. van Arkel, str. 99; Gmelin, Nr systematyczny **26** (Be), str. 41 i nast.

[2] W. Borchers: *Z. Elektroch.* **1**, 362 (1894/95); **2**, 39 (1895/96); W. Kroll i Gmelin (odsyłacz 1).

[3] W. Kroll: *Metallwirtsch.* **1934**, str. 725; Metal. Ind. **47**, 29 (1935); W. Kroll, p. van Arkel, str. 102—106.

Berylowy chlorek

$BeCl_2$

Beryllium chloratum — Хлористый бериллий, хлорид бериллия— Beryllium chloride — Berylliumchlorid

C. cz. 79,92

Własności

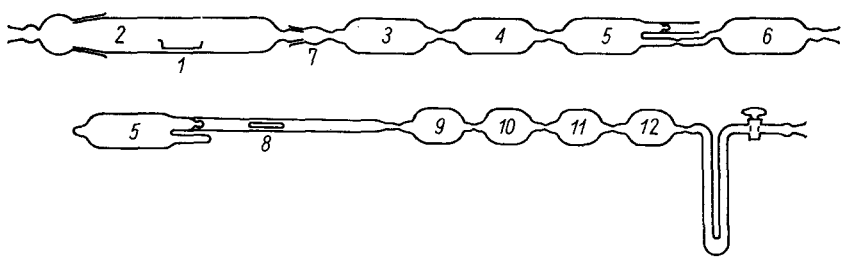
Biała, krystaliczna substancja o gęstości 1,90 (25 °C), o tt.[1] 405 °C, tw.[1] 488 °C, sublimująca w próżni w temp. 300 °C. Silnie higroskopijna. Rozp. w wodzie (przy czym wydziela się dużo ciepła). W wodzie hydrolizuje. Przez odparowywanie roztworów wodnych można uzyskać kryształy $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ w postaci jednoskośnych, rozpływających się tabliczek (jeśli w czasie odparowywania dodano HCl, w innym bowiem przypadku tworzy się chlorek zasadowy). $BeCl_2$ łatwo rozpuszcza się w alkoholu, eterze, acetonie, a nie rozpuszcza się w $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, benzynie i benzenie.

Wymagania techniczne wg TY MXII 3115-58 dla gatunku cz.

Zawartość $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ min., %	98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01
2) siarczany (SO_4)	0,02
3) metale ciężkie (Pb)	0,005
4) żelazo (Fe)	0,001
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1

Otrzymywanie

1) Z Be i Cl_2. Beryl ogrzewa[2] się powoli w rurce ze szkła pireksowego w obecności Cl_2, który znajduje się pod ciśn. 1 Atm. W temp. 300 °C następuje gwałtowny wzrost temp., co wskazuje na tworzenie się $BeCl_2$. Gdy reakcja ustaje, podwyższa się temp. do 350 °C i utrzymuje ją przez 40 godz,



Rys. 4. Otrzymywanie $BeCl_2$ (*G. Brauer, Handbuch*, t. I. str. 786 rys. 258)

uważając aby ciśnienie Cl_2 stale wynosiło 1 Atm. Produkt reakcji przesublimowuje się w próżni w temp. 350 °C do naczynia, które zatapia się.

[1] I. R. Tannenbaum, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 22.
[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 785.

2) BeO, C i Cl_2 [1]. W kwarcowej łódeczce *1* (rys. 4) umieszcza się mieszaninę 3,5 g BeO i 2,5 g wyżarzonego węgla z cukru. Łódeczkę wsuwa się do rury kwarcowej *2*, która z jednej strony łączy się z układem do suszenia gazów, a z drugiej strony przez szlif *7* może być połączona z aparaturą ze szkła jenajskiego, złożoną z szeregu cylindrycznych komór *3*, *4* i *5* służących do zbierania i sublimacji $BeCl_2$. Komora *5* posiada boczną rurkę z tzw. zamknięciem „do kruszenia" (Zerschlagventil, breakoff seal). Najpierw w strumieniu N_2 ogrzewa się łódkę do temp. 900 °C, aby usunąć z węgla wilgoć i zanieczyszczenia, następnie N_2 zastępuje się chlorem, a temp. utrzymuje w pobliżu 700 °C. Tworzący się $BeCl_2$ zbiera się w ciągu wielu godzin w tylnej części rury *2*. Po skończonej reakcji znowu zastępuje się Cl_2 azotem, dołącza się do szlifu *7* wspomnianą aparaturę ze szkła jenajskiego i przesuwając piec rurowy w kierunku szlifu *7* przesublimowuje się $BeCl_2$ do komory *3* ze średnią szybkością w temp. 380 °C. Po odtopieniu rurki ze szlifem *7* łączy się aparaturę z pompą próżniową i najpierw przesublimowuje się „przedgon" do komory *6*, następnie cofa się piec rurowy i główną frakcję przesublimowuje (w temp. 330 °C) najpierw do komory *4*, a po odłączeniu komory *3* przez odtopienie — do komory *5*. Nie sublimuje się do końca, lecz zawsze pozostawia pewną ilość pozostałości. Komorę *5* odłącza się przez odtopienie z obu stron.

Gdy potrzebny jest $BeCl_2$ dołącza się do bocznej rurki komory *5* rurkę długości 10 cm, wstawia pręt szklany *8*, przylutowuje rurkę z 4 kulkami i poprzez naczyńko kondensacyjne z kurkiem łączy z pompą próżniową. Po wygrzaniu aparatury w próżni zamyka się kurek, odłącza aparaturę od pompy i przez nagłe przechylenie kruszy się prętem szklanym *8* „zawór" komory *5*. Chłodząc następnie naczyńko kondensacyjne ciekłym powietrzem [2] przesublimowuje się w próżni $BeCl_2$ do poszczególnych kulek (*9*, *10*, *11* i *12*), które po kolei odtapia się.

Berylowy siarczan

$BeSO_4 \cdot 4H_2O$

Beryllium sulfuricum — Сернокислый бериллий, сульфат берилия — Beryllium sulfate (sulphate) — Berylliumsulfat

C. cz. 177,13

Własności

Bezbarwne lub białe kryształy o gęstości 1,712 (10,5 °C); szybko ogrzane do temp. 110 °C częściowo topią się, silnie się przy tym wydymając, gdyż tracą 2 cząsteczki wody. Utrata dalszych 2 cząsteczek wody odbywa się stopniowo w wyższych temp. i dopiero po godzinie ogrzewania w temp. 400 °C uzyskuje się produkt bezwodny o gęstości 2,443. Na powietrzu wietrzeją nieznacznie. W 100 g wody rozpuszcza się 42,4 g bezw. soli w temp. 25 °C, a 100 g w temp. 100 °C. W alkoholu $BeSO_4$ nie rozpuszcza się.

[1] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I. str. 785.

[2] Gdy temp. sublimacji wzrośnie, $BeCl_2$ reaguje ze szkłem z wytworzeniem BeO i $SiCl_4$, co powodowałoby zmniejszenie się próżni i w konsekwencji utrudnienie lub nawet ustanie sublimacji. Zapobiega temu naczyńko kondensacyjne.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY MXII 3306-58 Cz.	B.D.H. AnalaR
Zawartość $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ min., %		99
pH 5-proc. roztworu		$\geqslant 2{,}0$
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)		0,001
2) azotany (NO_3)		0,002
3) żelazo (Fe)	0,004	0,002
4) metale ciężkie (Pb)	0,004	0,002
5) glin (Al)		0,01
6) wapń (Ca)	0,2	0,1
7) magnez i metale alkaliczne (siarczany)	0,5	
8) amon (NH_4)		0,1
9) substancje nierozp. w H_2O	0,01	

Otrzymywanie

10 g $Be(OH)_2$ (cz. d. a.) słabo ogrzewając rozpuszcza [1] się w 150 ml H_2SO_4 (1,070). Jeśli trzeba, roztwór sączy się, a następnie stęża przez odparowywanie. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy odsącza się, przemywa bezw. alkoholem i w razie potrzeby ponownie przekrystalizowuje z rozc. H_2SO_4.

Zamiast $Be(OH)_2$ można użyć BeO lub zasadowego węglanu berylowego.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $BeSO_4 \cdot 4H_2O$. 0,4 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody wolnej od CO_2 i roztwór przepuszcza przez kolumnę z wymieniaczem jonowym (kationitem). Kolumnę przemywa się wodą wolną od CO_2 i przesącz oraz wodę z przemywania miareczkuje 0,1 n NaOH przy użyciu czerwieni metylowej jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,008857 g $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być bezbarwny i przezroczysty.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Azotany. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 1 ml roztworu indyga (odpowiadającego 0,02 mg NO_3^-), 10 ml H_2SO_4 (1,84) i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny złożonej z jednakowych objętości alkoholu amylowego i octanu amylowego, miesza dobrze i pozostawia do rozwarstwienia. Do wytworzenia tego samego zabarwienia w roztworze porównawczym nie powinno się zużyć więcej niż 0,01 mg Fe^{3+}.

6. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się i rozcieńcza wodą do 40 ml. 30 ml roztworu rozcieńcza się do 50 ml (A). Do pozostałych 10 ml daje się 0,01 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 50 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 2 krople 0,5 m Na_2S. Zabarwienie roztworu A nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu B.

7. Glin. 0,1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 0,1 ml 5 n CH_3COOH i 1,5 ml 0,1-proc. alkoholowego roztworu czerni eriochromowej T. Ogrze-

[1] F. Krauss, H. Gerlach: Z. *anorg. Chem.* 140, 70 (1924); Vanino, t. I, str. 435.

wa się słabo w ciągu 30 sek, chłodzi, uzupełnia wodą do 20 ml i mierzy się ekstynkcję (gęstość optyczną) roztworu dla długości fali 540 mμ. Ekstynkcja nie powinna przekraczać 0,15.

8. Metale alkaliczne i inne. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml gorącej wody, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH, gotuje przez 2 min i sączy. Przesącz odparowuje się do sucha i pozostałość praży. Nie powinno jej być więcej niż 1 mg.

9. Sole amonowe. 1 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i roztwór rozcieńcza do 100 ml. 5 ml tego roztworu przenosi się do mikroaparatu Kjeldahla, dodaje 5 ml 5 n NaOH wolnego od azotu i destyluje z parą wodną do odbieralnika zawierającego 1 ml 0,1 n HCl i 4 ml wody, aż uzyska się łączną objętość cieczy w odbieralniku 50 ml, co powinno się osiągnąć w ciągu 6 min. Do 10 ml destylatu dodaje się 40 ml wody i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu powinno być słabsze niż roztworu zawierającego 0,01 mg NH_4^+ w 40 ml wody po dodaniu 2 ml odczynnika Nesslera.

Bizmut

Bi

Bismutum[1]) *— Висмут — Bismuth — Wismut*

C. at. 208,98

Własności

Szarawobiały z czerwonawym odcieniem metal o budowie krystalicznej, gęstości 9,80, tt. 271 °C, tw. 1560 °C. Stopiony ma gęstość 10,07 (271 °C). Bizmut krzepnąc zwiększa więc swoją objętość. Jest twardy i kruchy. Przewodzi prąd elektryczny nieco gorzej niż Hg. Na powietrzu nie zmienia się, sproszkowany jednak utlenia się. Nie rozpuszcza się w HCl (w nieobecności powietrza) i rozc. H_2SO_4, rozpuszcza w HNO_3, stęż. i wrzącym H_2SO_4 oraz w wodzie królewskiej.

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-839	ГУ ГКХ 155-59	Baker
Gatunek	Cz.	Cz.	An. eag.
Zawartość Bi min., %	96,0	96	99,95
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,1	wg przep.[2])	
2) ołów (Pb)	3,0	3,5	0,005
3) miedź (Cu)	0,05	0,05	0,001
4) srebro (Ag)	0,5	0,5	0,005
5) żelazo (Fe)	0,02	0,02	0,002
6) arsen (As)			0,00005
7) antymon (Sb)			0,01
8) cynk (Zn)			0,005

[1]) Spotyka się także nazwę „Bismuthum".

[2]) 25 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 225 ml 25-proc. HNO_3. Roztwór winien być przezroczysty i bez osadu.

Otrzymywanie

1) Umieszcza się[1] warstwę Bi_2O_3 (cz.) grubości 5—8 mm w rurce szklanej o średnicy 15—20 mm. Przez rurkę przepuszcza się H_2. Po wyparciu powietrza ogrzewa się rurkę do temp. 240—270 °C. Bi wydzielony w postaci proszku chłodzi się w strumieniu H_2. Stapiając i wylewając do wody można otrzymać go w postaci granulek.

2) 97 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (cz.) rozpuszcza się[1] na gorąco w 100 ml 5-proc. HNO_3. Roztwór chłodzi się i energicznie mieszając wlewa do 300 ml 15-proc. NaOH (cz.). Dalej mieszając, do otrzymanej zawiesiny $Bi(OH)_3$ wlewa się 60 ml 40-proc. formaliny i mieszaninę ogrzewa do wrzenia. $Bi(OH)_3$ redukuje się do Bi w postaci proszku, który odsącza się i przemywa wodą, aż przesącz będzie obojętny, uważając przy tym, aby metal w czasie mycia był stale przykryty wodą. W końcu przemywa się alkoholem i suszy (w temp. pokojowej lub lepiej w próżni).

3) W celu otrzymania[1,2] koloidalnego Bi rozpuszcza się 10 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ w 50 ml 5-proc. HNO_3, dodaje 40 ml 50-proc. cytrynianu sodowego i amoniaku, aż wyczuje się silny zapach NH_3. Oddzielnie przyrządza się roztwór 7 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w małej ilości wody, dodaje 50 ml 50-proc. cytrynianu sodowego i zobojętnia amoniakiem. Roztwór ten wlewa się do pierwszego roztworu, rozcieńcza wodą do 1500 ml i przez kilka godzin ogrzewa na łaźni wodnej. Ciecz staje się ciemnobrunatna i nieprzezroczysta. Z biegiem czasu osiada brunatny proszek Bi, który z czystą wodą znowu tworzy roztwór koloidowy.

4) Chemicznie czysty Bi otrzymuje się[3] w następujący sposób: handlowy $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (cz.) rozpuszcza się w temp. 18 °C w 8-proc. HNO_3 użytym w ilości równej połowie masy azotanu, a następnie dodaje taką samą ilość stęż. HNO_3 (1,40) i chłodzi do temp. $0 \div -10$ °C. Kryształy odsącza się i przemywa małą ilością HNO_3 o temp. 0 °C. Z ługu pokrystalicznego przez stężanie można otrzymać jeszcze pewną ilość kryształów. Proces oczyszczania powtarza się kilka razy, po czym uzyskany azotan przeprowadza się w sól zasadową przez ogrzewanie w porcelanowej parownicy do temp. 110 °C, a następnie w tlenek przez prażenie. Tlenek ten można zredukować do metalu wodorem (metoda 1), lecz wygodniej jest zmieszać z KCN w stosunku 2 cz. Bi_2O_3 : 1 cz. KCN i zredukować w tyglu porcelanowym. Uzyskany metal jest spektralnie czysty.

5) Inny sposób oczyszczania[3] polega na powolnej krystalizacji, przy czym można pozbyć się wszystkich zanieczyszczeń z wyjątkiem Sb, który z Bi tworzy kryształy mieszane. Metal topi się w szerokiej probówce z trudno topliwego szkła pod warstwą oleju parafinowego. Mieszając szklaną łyżką z otworem w dnie metal powoli chłodzi się i wydzielające się kryształy wybiera łyżką (pod probówką należy ustawić parownicę, gdyż Bi krzepnąc zwiększa objętość i probówka pęka). Kryształy oczyszcza się z oleju parafinowego przez ogrzewanie w otwartym tyglu. Można je także przetopić.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 104.
[2] Vanino, t. I, str. 253.
[3] Gmelin, Nr systematyczny **19** (Bi), str. 23; P. W. Schenk, p. Brauer, t. I., str. 551.

Bizmutawy azotan

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

Bismutum nitricum — Азотнокислый висмут, нитрат висмута
Bismuth nitrate — Wismutnitrat

C. cz. 485,07

Własności

Bezbarwne, trójskośne kryształy o gęstości 2,83. Ogrzane do temp. 75,5 °C topią się z równoczesnym wydzieleniem zasadowej soli, w temp. 150 °C tracą wodę krystalizacyjną i równocześnie zaczynają się rozkładać (do Bi_2O_3). W eksykatorze nad KOH tracą wodę już w temp. pokojowej. W wodzie hydrolizują. Rozpuszczają się w wodzie zawierającej HNO_3, w rozcieńczonych kwasach, w glicerynie i acetonie. Zmieszane z mannitem (dulcytem, sorbitem) w stosunku molowym i rozcierane do postaci ciastowatej, tworzą po dodaniu wody przezroczysty roztwór, nie mętniejący przy rozcieńczaniu. Nie rozpuszczają się w alkoholu.

Wymagania techniczne

	RN-60/MPCh/-projekt		ZN-53/MPCh/BP-75		B.D.H.	GOST 4110-62	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz d. a.	Cz.	AnalaR	Cz.d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	47,5[1]	47,0[1]	98	99,0	97,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,002	0,005	0,002	0,005		0,002	0,005
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,002	0,005	0,001	0,002	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01			0,01		
4) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,05	0,1	0,01	0,03	0,05	0,0005 0,0005 0,0005	0,001 (Mg) 0,001 (Ca) 0,0015 (Na)
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,002
6) miedź (Cu)	0,002	0,005	wg przep.[2]		0,002	0,0005	0,0015
7) ołów (Pb)	0,01	0,02	wg przep.[3]		0,02	0,005	0,02
8) srebro (Ag)	0,005	0,01					
9) arsen (As)	0,0001	0,0005			0,0001		

Otrzymywanie

30 ml HNO_3 (cz. d. a.; 1,4) rozpuszcza się[4] w 30 ml wody, ogrzewa pod wyciągiem do temp. 60—70 °C i do tego roztworu dodaje stopniowo 25 g

[1] Jako Bi_2O_3.

[2] 10 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml HNO_3 (1,15), dodaje 40 ml 10-proc. NH_4OH, dobrze miesza i pozostawia do sklarowania. 50 ml przezroczystej cieczy wlewa się do cylindra o pojemności 50 ml i obserwuje wzdłuż osi cylindra. Roztwór powinien być bezbarwny.

[3] 1 g preparatu rozpuszczony w 50 ml 15-proc. H_2SO_4 powinien dać roztwór klarowny. W czasie przechowywania mogą wydzielać się sole bizmutu.

[4] Kariakin i Angiełow, str. 406.

granulowanego Bi. Parownicę przykrywa się szkiełkiem zegarkowym i, gdy ustanie reakcja, ciecz sączy do kolby opłukanej HNO_3. Do reszty metalu dodaje się 20 ml HNO_3 (jak wyżej) oraz 20 ml wody i ogrzewa do temp. 60—70 °C. Ciecz po rozpuszczeniu się Bi sączy się do tej samej kolby. Połączone roztwory odparowuje się do gęstości 1,9 (w temp. 65—70 °C) i chłodzi lodem. Wydzielone kryształy odsącza się i niedługo suszy w temp. 40—45 °C. Z ługu pokrystalicznego można wydzielić jeszcze pewną ilość kryształów, lecz już mniej czystych. Łącznie uzyskuje się ok. 50 g (80%) odczynnika cz. d. a. i cz.

Oczyszczanie preparatu. P. metoda 4 otrzymywania czystego Bi.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 5 n HNO_3. rozcieńcza się do 150 ml wodą, dodaje 2 ml 5 n HCl, następnie 5 n NH_4OH w takiej ilości, aby odczyn był tylko słabo kwaśny (lakmus), na drugi dzień sączy przez azbest (tygiel Goocha), przemywa wodą, suszy w temp. 110 °C i waży osad BiOCl. Masa BiOCl · 1,8626 = masa $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$.

2. Roztwór. Roztwór 5 g preparatu w 45 ml wody i 5 ml stęż. HNO_3 powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Do 50 ml roztworu zawierającego 1 g preparatu i 2 ml 5 n HNO_3 dodaje się 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Do roztworu zawierającego w 50 ml 1 g preparatu i 2 ml 5 n HNO_3 dodaje się 1 ml 0,25 m $Ba(NO_3)_2$. Po godzinie nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Miedź. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 5 n H_2SO_4, dodaje 5 g kwasu cytrynowego i 35-proc. NH_4OH do odczynu słabo zasadowego (ok. 8 ml). Roztwór słabo zakwasza się (wobec lakmusu) kilku kroplami CH_3COOH, uzupełnia wodą do 15 ml i dodaje 0,5 ml 0,5-proc. roztworu kwasu rubeanowodorowego (dwutiooksamidu) w bezw. alkoholu. Występujące po 15 min zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia kontrolnej próby, do której wzięto 0,02 mg Cu^{2+}.

6. Ołów. Rozpuszcza się 6 g preparatu w 7 ml stęż. HNO_3 i 10 ml wody, gorący roztwór powoli wlewa, energicznie mieszając, do 35 ml 30-proc. NaOH i miesza przez 5 min. Rozcieńcza się do 8 ml i sączy przez bibułę Nr 41 Whatmana. Do 40 ml przesączu dodaje się tyle HNO_3, aby roztwór stał się kwaśny wobec lakmusu, następnie 5 ml 35-proc. NH_4OH i 2 krople 0,2-proc. galeiny (pirogaloloftaleiny) w bezw. alkoholu. Zabarwienie po 15 min nie powinno być bardziej niebieskie niż w roztworze składającym z 40 ml wody zawierającej 0,6 mg Pb^{2+}, 5 ml 35-proc. NH_4OH i 2 krople roztworu galeiny.

7. Żelazo. 0,1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml 5 n HNO_3, dodaje 1 ml 10-proc. roztworu $NH_2OH \cdot HCl$, 1 ml 0,5-proc. roztworu hydratu o-fenantroliny oraz 5 g octanu amonowego i miesza. Po 5 min zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,001 mg Fe^{3+}.

8. Metale alkaliczne i inne. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml 5 n HNO_3 i rozcieńcza do 100 ml. Strąca się Bi za pomocą H_2S i sączy. Przesącz odparowuje do sucha, zwilża H_2SO_4 i praży. Osadu może być najwyżej 1 mg.

9. Arsen. 5 g preparatu ogrzewa się z 2 ml stęż. H_2SO_4, odparowuje do pojawienia się białych dymów, chłodzi, dodaje 5 ml wody i znowu odparowuje jak poprzednio. Chłodzi się, dodaje 20 ml wody i 10 ml HCl z $SnCl_2$ (str. 90) i oddestylowuje się 15 ml cieczy. Do destylatu dodaje się kilka kropli wody bromowej [1]), usuwa nadmiar Br_2 za pomocą kilku kropli roztworu $SnCl_2$, dodaje 40 ml wody i oznacza As (p. badanie cynku). Plama na bibule powinna odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

[1]) 10 ml Br_2 i 30 g KBr uzupełnia się wodą do 100 ml.

Bizmutawy azotan zasadowy

($BiONO_3 \cdot H_2O$)

skład zmienny

Bismutum (bismuthum) subnitricum, magisterium bismuti — Основной азотнокислый висмут — Bismuth subnitrate, oxynitrate lub basic nitrate — Basisches Wismutnitrat

Własności

Biały, krystaliczny proszek, bez zapachu i smaku, o gęstości 4,9. Ogrzany powyżej temp. 100 °C traci częściowo wodę, w wyższych temp. traci HNO_3, a prażony przechodzi w Bi_2O_3. W wodzie, alkoholu i glicerynie nie rozpuszcza się, rozpuszcza zaś w HCl, HNO_3, niezbyt rozc. H_2SO_4 i stęż. CH_3COOH.

Wymagania techniczne

	RN-61/MPCh/-1993		GOST 10217-62		E. Merck	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.	
Zawartość Bi_2O_3, %	79—82	79—82	79—82	77—82	79—82	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005
2) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,01	0,01	0,005	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,05			0,05	0,010
4) węglany (CO_2)					0,002	
5) sole amonowe (NH_4)	0,003	0,01	0,06	0,15	0,003	0,003
6) miedź (Cu)	0,005	0,01	0,0006	0,0015	0,005	0,005
7) ołów (Pb)	0,01	0,03	0,005	0,03	0,005	0,01
8) srebro (Ag)	0,002	0,005				wg przep. (ok. 0,002)
9) żelazo (Fe)	0,003	0,02	0,001	0,003		0,003
10) arsen (As)	0,0005	0,001			0,0005	0,0005
11) metale alkaliczne (siarczany)	0,25	0,5	0,0005 0,0005 0,0005	0,001(Mg) 0,001(Ca) 0,0015(Na)	0,5	0,20

Otrzymywanie [1]

1) 50 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ rozpuszcza się w porcelanowej parownicy dodając stopniowo 200 ml wody. Roztwór ten wlewa się do 1 l wody, dodaje kilka kropli oranżu metylowego i powstały w wyniku hydrolizy HNO_3 zobojętnia się NH_4OH (0,91) tak, aby roztwór pozostał jeszcze czerwony. W ten sposób zwiększa się stopień hydrolizy soli, a równocześnie osad nie będzie zawierał Pb, Ag, Cu i Fe. Gdy osad opadnie, ciecz dekantuje się, osad przemywa 2—3 razy przez dekantację wodą, odsącza i znowu przemywa 5—6 razy wodą. Suszy się na powietrzu. Uzyskuje się 25 g preparatu o czystości odczynnika.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 107.

2) 20 ml stęż. roztworu $Bi(NO_3)_3$ w 5-proc. HNO_3 wlewa się z wkraplacza do 500 ml wrzącej wody. Gdy osad opadnie, odsącza się go, przemywa i suszy w temp. nie przekraczającej 40 °C.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość głównego składnika. a) 0,5—1 g preparatu praży się w temp. 550—650 °C. Od ciężaru osadu należy odjąć przypadającą na tę ilość preparatu zawartość metali alkalicznych i ziem alkalicznych (próba 10). Różnica odpowiada masie Bi_2O_3.

masa $Bi_2O_3 \cdot 0{,}897$ = masie Bi

masa $Bi_2O_3 \cdot 1{,}255$ = masie $4BiNO_3(OH)_2 \cdot BiO(OH)$.

b) 1 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml HNO_3 i 15 ml wody. Roztwór rozcieńcza się do 400 ml i mieszając dodaje 1 ml HCl; następnie dodaje się amoniaku do zobojętnienia większości wolnego kwasu i po kilku godzinach sączy przez tygiel Goocha, który uprzednio wysuszono w temp. 105°C i zważono. Osad przemywa się wodą i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Masa $BiOCl \cdot 0{,}8024$ = masie Bi.

2. Substancje nierozp. w HNO_3. 10 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml HNO_3 i 30 ml wody, sączy przez azbest, który przemywa się 10-proc. HNO_3 i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 0,5 mg.

3. Chlorki. 0,4 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml HNO_3 i 25 ml wody oraz dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w próbie kontrolnej z 0,02 mg Cl^-.

4. Siarczany. P. badanie zasadowego węglanu bizmutawego.

5. Sole amonowe. 2 g preparatu ogrzewa się z 10 ml 10-proc. NaOH. Pary nie powinny barwić czerwonego papierka lakmusowego na niebiesko.

6. Miedź. 2 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml HNO_3 i 15 ml wody. Dalej postępuje się jak przy badaniu $BiCl_3$ (zaczynając od wyrazów „Roztwór powoli").

7. Ołów. Bada się jak $BiCl_3$.

8. Srebro. Do roztworu 1 g preparatu w 5 ml HNO_3 dodaje się 15 ml wody i 1 kroplę HCl. Nie powinno być opalescencji.

9. Arsen. Do 0,6 g preparatu dodaje się 5 ml wody i 5 ml H_2SO_4, odparowuje do pojawienia się gęstych dymów H_2SO_4, chłodzi, ostrożnie dodaje 5 ml wody i 1 ml H_2SO_4, ponownie odparowuje jak poprzednio i oznacza As wg metody opisanej na str. 244. As może być maks. 2,0 mg.

10. Metale alkaliczne. 2 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml ciepłego HNO_3 i rozcieńcza wodą do 100 ml. Strąca się bizmut za pomocą H_2S i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być maks. 2,0 mg. Osad zachowuje się do próby 11.

11. Żelazo. Osad z próby 10 odparowuje się do sucha z 2 ml HCl i 2 ml wody, rozpuszcza w kilku kroplach HCl i rozcieńcza wodą do 20 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 2 ml HCl, rozcieńcza do 50 ml, dodaje 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej z $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

Bizmutawy bromek

$BiBr_3$

Bismutum bromatum — Бромистый висмут, бромид висмута — Bismuth bromide — Wismutbromid

C. cz. 448,71

Własności

Pomarańczowożółta, krystaliczna substancja, o gęstości 5,7, tt. 218 °C i tw. 453 °C, higroskopijna. Z wodą tworzy BiOBr (osad). Rozpuszcza się

w roztworach KCl, KBr, KJ czy NH_4Br tworząc związki kompleksowe, w eterze i HCl, nie rozpuszcza się w alkoholu i CS_2.

Otrzymywanie [1]

Łódkę z bizmutem umieszcza się w rurze z trudno topliwego szkła, wypiera powietrze azotem, który osuszono za pomocą stęż. H_2SO_4 i P_2O_5, suszy rurę w strumieniu N_2, po czym ogrzewa ją piecem elektrycznym i przepuszcza N_2 nasycony bromem. W tym celu suchy N_2 przepływa przez płuczkę z bromem, umieszczoną w gorącej wodzie, a następnie ponad P_2O_5. Preparat oczyszcza się przez destylację w próżni.

Bizmutawy chlorek

$BiCl_3$ $BiCl_3 \cdot 2H_2O$

Bismutum chloratum — Хлористый висмут. хлорид висмута — Bismuth chloride — Wismutchlorid

C. cz. 315,34 C. cz. 351,37

Własności

$BiCl_3$ — bezbarwne, czasem żółtawe kryształy o gęstości 4,775 (25 °C), tt. 233 °C, tw. 447 °C, sublimujące już w temp. 430 °C. Silnie higroskopijne. Z wodą tworzą BiOCl. Rozpuszczają się w HCl, acetonie, alkoholu (bezw.), eterze. Szereg chlorków, np. metali alkalicznych oraz wapniowców, rozpuszcza się we wrzącym $BiCl_3$.

Wymagania techniczne dla bezw. $BiCl_3$

	TY MXП 3314-52[2]	B.D.H.	Baker	Rosin	WWT (1962)	
Gatunek	Cz. d. a.	(Cz.)	An. reag.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $BiCl_3$ min., %	98	95	99,0		99,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) subst. nierozp. w HCl	0,005		0,010[3]	0,010[3]	0,005	0,01
2) siarczany (SO_4)	0,025	0,02	0,002	0,010	0,002	0,02
3) azotany (NO_3)		0,005	0,010	0,020	0,005	0,01
4) ołów (Pb)			0,001	0,015	0,001	0,01
5) miedź (Cu)	0,003		0,001	0,005	0,001	0,01
6) żelazo (Fe)	0,003	0,02		0,005	0,002	0,005
7) arsen (As)	0,001	0,0001	0,001	0,0005	0,0001	0,001
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,05		0,10	0,10	0,02	0,1
9) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)					0,1	0,2

[1] O. Hönigschmid i L. Birckenbach: *Z. Elektrochem.* **26**, 403 (1920); *Ber.* **54**, 1889 (1921).

[2] Dla $BiCl_3 \cdot 2H_2O$. Wg BTYPY 1127-55 bezw. $BiCl_3$ powinien zawierać co najmniej 99% $BiCl_3$ (Kariakin i Angiełow, str. 108).

[3] Oraz Ag.

Otrzymywanie

1) Do 400 ml HCl (1,19; cz. d. a.), ogrzanego w dużej [1] parownicy porcelanowej do temp. 25—35 °C, wsypuje się stopniowo 200 g Bi_2O_3 (cz.). Po upływie 30—40 min otrzymuje się przezroczysty roztwór $BiCl_3$, który odparowuje się na łaźni wodnej, w temp. 75—85 °C, do mniej więcej 1/4 pierwotnej objętości. Po ochłodzeniu wydzielają się kryształy $BiCl_3 \cdot 2H_2O$, które sączy się szybko przez szklany filtr, a pozostały ług pokrystaliczny znowu odparowuje. Sączyć trzeba szybko ze względu na dużą higroskopijność kryształów. Nie susząc przenosi się je do słoika z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się ok. 220 g preparatu (75—80%).

2) W celu otrzymania [1] preparatu bezwodnego powyższy roztwór odparowuje się tak długo, aż temp. cieczy wzrośnie do 190 °C. Chłodzi się, masę kruszy, umieszcza w kolbie z krótką powietrzną chłodnicą i destyluje (najlepiej w strumieniu CO_2). Odbieralnik należy zabezpieczyć rurką z $CaCl_2$. Początkowo destyluje niewielka ilość HCl, a gdy temp. podwyższy się do 445—447 °C, destyluje $BiCl_3$. Wydajność ok. 80%.

3) Bezwodny $BiCl_3$ można też otrzymać z pierwiastków [2]. Łódkę z bizmutem umieszcza się w rurze z trudno topliwego szkła, usuwa z niej powietrze azotem, suszy w strumieniu N_2, a następnie wprowadza Cl_2 i podwyższa temperaturę. $BiCl_3$ zbiera się w zimniejszej części rury, którą chłodzi się, np. nałożonym wilgotnym paskiem bibuły. Po godzinie reakcja dobiega końca. Cl_2 zastępuje się azotem i szybko usuwa $BiCl_3$.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. w HCl oraz srebro. 10 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml HCl i 35 ml wody na łaźni wodnej przez 30 min. Jeśli jest osad, sączy się przez azbest, przemywa 10-proc. HCl i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

2. Azotany. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml 10-proc. HCl i dodaje 0,1 ml roztworu karminu indygowego (p. str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać przez 1 min.

3. Siarczany. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 5 ml ciepłego HCl, rozcieńcza wodą do 100 ml i zobojętnia 10-proc NH_4OH. Sączy się i osad przemywa uzyskując łącznie 150 ml przesączu. 100 ml przesączu odparowuje się do objętości 15 ml, dodaje 0,5 g krystalicznego Na_2CO_3, odparowuje do sucha i słabo praży. Osad oblewa się 15 ml gorącej wody, zobojętnia rozc. HCl, sączy i przemywa wodą. Do przesączu (łącznie 20 ml) dodaje się 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze przyrządzonym następująco: 0,2 mg SO_4^{2-}, 0,5 g krystalicznego Na_2CO_3 i 2 ml HCl odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 20 ml wody, dodaje 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

4. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 2 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml ciepłej wody i rozcieńcza do 100 ml. Strąca się Bi^{3+} siarkowodorem i sączy. Do 50 ml przesączu daje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg. Osad zachowuje się do oznaczania Fe.

5. Arsen. 0,6 g preparatu rozpuszcza się w 2 ml ciepłego HCl i oznacza As (p. badanie Zn). Powinno być najwyżej $3 \cdot 10^{-6}$ g As.

6. Miedź. 2 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml HCl i 15 ml wody. Roztwór powoli wlewa się — stale przy tym mieszając — do 8 ml stęż. NH_4OH, uprzednio rozcieńczonego 10 ml wody, rozcieńcza wodą do 40 ml i sączy. Do 20 ml przesączu, lekko zakwaszonego CH_3COOH, dodaje się 5 kropli świeżo przyrządzonego 5-proc. $K_4Fe(CN)_6$.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 108.

[2] O. Hönigschmid i L. Birckenbach: *Z. Elektrochem.* **26**, 403 (1920); *Ber.* **54**, 1889 (1921). P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 552.

Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,05 mg Cu^{2+}, 4 ml NH_4OH, 1,5 ml HNO_3, rozcieńczono do 20 ml i dodano CH_3COOH i $K_4Fe(CN)_6$.

7. Żelazo. Do osadu z próby 4 dodaje się 2 ml HCl, 2 ml wody i powoli odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Ługuje się kilku kroplami HCl i rozcieńcza wodą do 50 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie roztworu powinno być słabsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,01 mg Fe^{3+}.

8. Ołów. 6 g $BiCl_3$ rozpuszcza się w gorącej mieszaninie 7 ml HNO_3 i 10 ml wody, roztwór powoli wlewa do 35 ml 30-proc. NaOH, stale przy tym mieszając. Po wlaniu $BiCl_3$ miesza się jeszcze przez 5 min, rozcieńcza do 90 ml i sączy. 60 ml przesączu zakwasza się CH_3COOH, nasyca H_2S, sączy, osad przemywa wodą, rozpuszcza na sączku w kilku mililitrach ciepłego HNO_3 (1 : 1) i sączy. Do przesączu dodaje się 1 ml H_2SO_4 i odparowuje do pojawienia się gęstych dymów. Chłodzi się i wlewa 5 ml wody. Po upływie 30 min nie powinno pojawić się ani zmętnienie, ani biały osad.

Bizmutawy tlenek

Bi_2O_3

Bismutum oxydatum — Окись висмута — Bismuth oxide (bismuth yellow) — Wismutoxyd

C. cz. 465,96

Własności

Jasnożółty, krystaliczny proszek, zabarwiający się po ogrzaniu przejściowo na kolor pomarańczowożółty lub czerwonobrunatny. Istnieje w kilku odmianach różniących się gęstością i temp. topnienia. Najtrwalsza odmiana topi się w temp. ok. 860 °C i posiada gęstość 8,55. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza w HCl i HNO_3.

Wymagania techniczne

	ZN-55/ /MPCh/ 05-347	WWT/1962/		GOST 10216-62			Baker
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość Bi_2O_3 min., %	98,0	99,0	98,0	99,5	99,0	99,0	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,02	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01	
2) chlorki lub HCl (Cl)	0,01	0,001	0,002	0,002	0,005	0,01	0,001
3) azotany (NO_3)	0,07	0,005	0,01	0,005[1]	0,01[1]	0,02[1]	0,01
4) siarczany (SO_4)		0,002	0,01	0,005	0,01	0,05	0,002
5) ołów (Pb)	wg przep.	0,002	0,01	0,005	0,015	0,03	0,003
6) żelazo (Fe)	0,002	0,002	0,005	0,0015	0,003	0,005	0,003
7) miedź (Cu)	wg przep.	0,002	0,01	0,001	0,0015	0,003	
8) arsen (As)		0,0005	0,001				
9) wapń	0,15			0,001	0,002	0,005	0,20
10) magnez i				0,001	0,002	0,005	
11) metale alkaliczne (siarczany)		0,01	0,1	0,001	0,002	0,005(Na)	

[1] Azot ogólnv (N).

Otrzymywanie

Przez prażenie zasadowego lub obojętnego azotanu bizmutawego lub zasadowego węglanu bizmutawego. Przy prażeniu w porcelanowym tyglu nie należy stosować zbyt wysokiej temp., gdyż Bi_2O_3 topi się wtedy i atakuje ściany tygla.

Np. 265 g zasadowego azotanu bizmutawego [1] (cz. d. a.) w porcelanowej parownicy praży się w temp. 400—500 °C przez 3—4 godz, aż w próbce prażonej substancji nie będzie można już wykryć azotanów. Uzyskuje się 220—230 g preparatu cz. d. a.

Bizmutawy węglan zasadowy

$(BiO)_2CO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (w przybl.)

(Węglan bizmutylu)

Bismutum subcarbonicum (carbonicum basicum) — Основной углекислый висмут — Bismuth subcarbonate, basic bismuth carbonate — Wismutoxycarbonat, Bismutylcarbonat

C. cz. 518,98

Własności

Biały lub prawie biały proszek o gęstości 6,86, który prażony przechodzi w Bi_2O_3. Nierozp. w wodzie i w alkoholu. Rozp. w mocnych kwasach i stęż. CH_3COOH.

Wymagania techniczne

	TY MXП OPY-62-56	Rosin
Przybliżony skład	$(BiO)_2CO_3$	$2\,(BiO)_2CO_3 \cdot H_2O$
Zawartość głównego składnika min., %	95	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl (HNO_3)	0,01	0,005
2) chlorki (Cl)	0,015	0,010
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,010
4) azot ogólny (N)	0,1	
5) azotany (NO_3)		wg przep. (0,05)
6) ołów (Pb)		0,015
7) miedź (Cu)	0,002	0,005
8) arsen (As)	0,0005	0,0006
9) srebro (Ag)		wg przep. (0,002)
10) metale alkaliczne i ziem alkalicznych	0,2	0,30
11) żelazo (Fe)	0,01	0,005

Otrzymywanie

Roztwór $Bi(NO_3)_3$ gotuje się z roztworem Na_2CO_3 (w nadmiarze), osad przemywa dużą ilością wody i suszy w próżni nad H_2SO_4 lub w temp. 100 °C.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 108.

Badanie czystości [1])

1. Zawartość głównego składnika. Oznacza się tak samo, jak zasadowy azotan bizmutawy (str. 169). Masa $Bi_2O_3 \cdot 1{,}1138$ = masie $(BiO)_2CO_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$.

Masa $BiOCl \cdot 0{,}8021$ = masie Bi

Masa $BiOCl \cdot 0{,}9964$ = masie $(BiO)_2CO_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$.

2. Substancje nierozp. w HNO_3. 10 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml HNO_3 i 25 ml wody. Roztwór sączy się przez azbest, osad przemywa 10-proc. HNO_3 i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 0,5 mg.

3. Chlorki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml HNO_3 i 25 ml wody i dodaje 1 ml 0,10 m $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w kontrolnej próbie, do której użyto 0,05 mg Cl^-.

4. Azotany. 0,2 g preparatu rozpuszcza się w 2 ml wody i 2 ml H_2SO_4, ciecz chłodzi się i ostrożnie nalewa warstwę 2 ml świeżo przyrządzonego 10-proc. $FeSO_4$. W ciągu 5 min nie powinien pojawić się brunatny pierścień na granicy obu cieczy ($\sim 0{,}05\%\ NO_3^-$).

5. Siarczany. 1,5 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml ciepłego HCl, rozcieńcza wodą do 100 ml i postępuje dalej jak w przypadku badania $BiCl_3$ (z tym, że osad oblewa się 5 ml gorącej wody, a nie 15 ml, i że łączna objętość roztworu, do którego daje się HCl i $BaCl_2$, wynosi 10 ml).

6. Ołów. 4 g preparatu ogrzewa się z 6 ml HNO_3 i 10 ml wody. Roztwór powoli wlewa się do 40 ml 30-proc. NaOH, który energicznie miesza się, (dalej postępuje się jak w przypadku $BiCl_3$).

7. Miedź. Rozpuszcza się 2 g preparatu ogrzewając z 3 ml HNO_3 i 5 ml wody oraz rozcieńcza do 10 ml (dalej postępuje się jak w przypadku badania $BiCl_3$, zaczynając od wyrazów „Roztwór powoli...").

8. Srebro. Rozpuszcza się 1 g preparatu ogrzewając z 5 ml HNO_3 i 15 ml wody, a następnie dodaje 1 kroplę HCl. Nie ma opalescencji ($\sim 0{,}002\%$ Ag).

9. Arsen. 0,6 g preparatu ogrzewa się z 3 ml H_2SO_4 i 7 ml wody; roztwór bada się metodą podaną na str. 244. Otrzymana plama As powinna odpowiadać najwyżej $3 \cdot 10^{-6}$ g As.

10. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 2 g preparatu ogrzewając z 4 ml NHO_3 i 5 ml wody. Roztwór rozcieńcza się do 100 ml, strąca Bi^{3+} gazowym H_2S i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 3,0 mg. Osad zachowuje się do oznaczania Fe.

11. Żelazo. Osad z próby 10 rozpuszcza się w 2 ml HCl i 2 ml wody i powoli odparowuje do sucha. Pozostałość zwilża się kilku kroplami HCl i rozcieńcza wodą do 50 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,01 mg Fe^{3+}.

Bizmutylu chlorek

BiOCl

(Zasadowy chlorek bizmutawy, tlenochlorek bizmutu)

Bismutum oxychloratum — Хлористый висмутил — Bismuth oxychloride, bismuthyl chloride — Wismutoxychlorid

C. cz. 260,43

Własności

Biały, delikatny proszek lub kryształy (układ tetragonalny), $d_{15} = 7{,}717$. Ogrzane barwią się na kolor żółty lub brunatny (gdy silniej ogrzane), lecz

[1]) Wg Rosina. P. też Farmakopea Polska III, str. 116.

barwa ta znika po oziębieniu. Nierozp. w wodzie i alkoholu, rozp. w HCl i HNO_3.

Otrzymywanie

1) 3 g Bi_2O_3 ogrzewa się [1] z 300 ml HCl (1,05) do wrzenia, wlewa 2,5 l wrzącej wody i ogrzewa do rozpuszczenia osadu. Po ochłodzeniu wydziela się krystaliczny BiOCl, który przemywa się najpierw wodą z HCl, a następnie czystą wodą.

2) $BiCl_3$ zadaje się [2] wodą, odsącza osad, przemywa i suszy w próżni.

Badanie czystości p. Farmakopea Polska, str. 115

Borowy kwas

H_3BO_3 -orto $H_2B_4O_7$ -piro HBO_2 -meta

Acidum boricum — Борная кислота — Boric (boracic) acid — Borsäure

C. cz. 61,83 C. cz. 157,26 C. cz. 43,82

Własności

H_3BO_3 ma postać bezbarwnych, przezroczystych łusek, giętkich i nieco tłustych w dotyku, lub białego proszku o gęstości 1,493 (20,5 °C). Topi się w temp. ok. 170 °C. Odwadniany przechodzi w jedną z trzech odmian kwasu metaborowego HBO_2. Najłatwiej tworzy się odmiana III o gęstości 1,78 i tt. 176 °C. Jest jednak najmniej trwała. Krystalizuje (b. łatwo) w układzie rombowym. Odmiana II powstaje przez dłuższe ogrzewanie odmiany III w temp. 170—175 °C w zamkniętym naczyniu. Jest to jednoskośna substancja o gęstości 2,044 i tt. 201 °C. Najtrwalszą, lecz najtrudniej krystalizującą się odmianą jest odmiana I, regularna, o gęstości 2,486 i tt. 236 °C (w zatopionej rurze). Odmiany te tracąc wodę przechodzą [3] w B_2O_3. H_3BO_3 jest lotny z parą wodną (podobnie też HBO_2). W 100 g wody rozpuszcza się 2,79 g H_3BO_3 w temp. 0 °C, a 38,1 g w temp. 100 °C [4]. Roztwór wodny jest bardzo słabym kwasem ($K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$ w temp. 18 °C). Roztwór wodny zawiera cząsteczki HBO_2 i H_3BO_3. W roztworach o stężeniach większych od 0,1 mola/l pojawiają się cząsteczki $H_2B_4O_7$ (K_1 zaczyna silnie wzrastać). $H_2B_4O_7$ w stanie wolnym nie istnieje.

1 g H_3BO_3 rozpuszcza się w 18 ml zimnego, a w 6 ml wrzącego alkoholu i w 4 ml gliceryny. Rozpuszcza się także w acetonie, nie rozpuszcza zaś w CCl_4 i benzenie, a słabo w eterze i $CHCl_3$.

[1] A. de Schulten: *Bull. soc. chim. France* [3] **23**, 156 (1900).
[2] W. Hertz: *Z. anorg. Chem.* **36**, 346 (1903).
[3] F. C. Kracek, G. W. Morey, H. E. Merwin: *Am. J. Sci. A.* **35**, 143 (1938); Gmelin, Nr systematyczny **13** (B), tom uzupełniający, str. 137 i nast.
[4] Poradnik, str. 190. Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 132.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-54/C-80070[1])		GOST 9656-61			B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość H_3BO_3 min., %	99,0	98,0	99,5	99,0	99,0	99,5	
Optyczna gęstość 4-proc. roztworu alkoholowego			≤0,01	0,03	nie norm.		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,005	0,005		0,005
2) substancje nierozp. w 95-proc. alkoholu	wg przep.[2])		wg przep.			wg przep.	wg przep.
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,0005	0,001	0,002	0,0002	0,0005
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,001	0,005	0,008	0,002	0,002
5) fosforany (PO_4)	0,001	0,003	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,0008
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,0002
8) wapń (Ca)	0,01	0,03	0,002	0,007	0,01	0,005	0,002
9) arsen (As)	0,0005	0,0005	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,00025
10) substancje nielotne z HF	0,1	0,3					0,015
11) substancje nie dające się zestryfikować			0,05	0,1	0,3	0,05	0,05
12) magnez (Mg)							0,0005

Otrzymywanie [3])

1) 100 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (cz.) rozpuszcza się w 250 ml wrzącej wody, do roztworu dodaje się 115 ml 25-proc. HCl (cz.), na drugi dzień sączy, osad przemywa wodą i 2 razy przekrystalizowuje z wrzącej wody (na 100 g H_3BO_3 bierze się 350 ml wody). Preparat suszy się na bibule w temp. pokojowej lub w suszarce ogrzanej najwyżej do temp. 70 °C. Otrzymuje się preparat cz. d. a.

2) W celu otrzymania preparatu ch. cz. do roztworu 100 g H_3BO_3 (cz.) w 1600 ml wody (dwukrotnie destylowanej) dodaje się 4 ml HNO_3 (ch. cz.) i roztwór odparowuje do początku krystalizacji. Kryształy H_3BO_3 przemywa się wodą do usunięcia jonów NO_3 (ujemna reakcja z dwufenyloaminą i H_2SO_4) i suszy. Uzyskuje się 85 g preparatu.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość H_3BO_3. 3 g H_3BO_3 rozpuszcza się w 50 ml wody i 100 ml gliceryny, którą uprzednio zobojętniono w obecności fenoloftaleiny, miareczkuje 1 n NaOH w obecności fenoloftaleiny. 1 ml 1 n NaOH = 0,06183 g H_3BO_3.

2 Rozpuszczalność w H_2O. Roztwór wodny zawierający 50 g H_3BO_3 w 500 ml, powinien być klarowny i bezbarwny.

---

[1]) Projekt nowelizacji tej normy pozostawia bez zmiany punkty 1, 2, 5 i 10, a w pozostałych zwiększa wymagania.

[2]) 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml 95-proc. alkoholu, ogrzewając pod chłodnicą zwrotną do zupełnego rozpuszczenia się. Gorący roztwór powinien być zupełnie klarowny (dla gatunku cz. d. a.) lub nieznacznie mętny (dla gatunku cz.).

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 242.

3. Rozpuszczalność w alkoholu. 2 g H_3BO_3 gotuje się z 20 ml alkoholu. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

4. Substancje nie dające się zestryfikować. 2 g sproszkowanego H_3BO_3 rozpuszcza się w 25 ml alkoholu metylowego w platynowej miseczce, dodaje 5 kropli stęż. HCl i odparowuje do sucha. Do pozostałości dodaje się 15 ml metanolu oraz 3 krople HCl i znowu odparowuje do sucha. Pozostałość zwilża się H_2SO_4 i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 1 mg.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 6 g H_3BO_3 w 60 ml wrzącej wody i 1 ml 5n HNO_3, chłodzi i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

6. Siarczany. 6 g H_3BO_3 rozpuszcza się w 60 ml wrzącej wody i 1 ml 5 n HCl, chłodzi i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno być zmętnienia, ani osadu.

7. Fosforany. 0,5 g H_3BO_3 rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 3 ml 5 n H_2SO_4, 2 ml roztworu A i 1 ml roztworu B na PO_4^{3-} (p. str. 150) i umieszcza na łaźni wodnej o temp. 60 °C na 10 min. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia kontrolnej próby, do której wzięto 0,01 mg PO_4^{3-}

8. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g H_3BO_3 w 40 ml wody i 4 ml 5 n HCl, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Następnie dodaje się 5 ml 7,5 n NH_4SCN i 10 ml mieszaniny złożonej z jednakowych objętości alkoholu amylowego i octanu amylowego, dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Do roztworu kontrolnego bierze się 0,01 mg Fe^{3+} i postępuje tak samo jak z H_3BO_3.

9. Metale ciężkie. 2 g H_3BO_3 rozpuszcza się w 40 ml wody oraz 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka minut. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia pojawiającego się, gdy przepuści się H_2S przez roztwór zawierający (w objętości 50 ml) 0,02 mg Pb^{2+}, 0,01 mg Fe^{3+}, 3 ml 5n CH_3COOH i 10 ml 5n NH_4OH.

10. Wapń. 2 g H_3BO_3 rozpuszcza się w 25 ml gorącej wody, dodaje 1,5 ml 5 n CH_3COOH i 5 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. Po upływie 10 min nie powinno być zmętnienia.

11. Arsen. 2 g H_3BO_3 i 5 g kwasu cytrynowego rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody, dodaje 10 ml HCl zawierającego $SnCl_2$ (p. odnośnik 1 na str. 90) i oznacza As w aparacie do oznaczania As (str. 244). Plama powinna odpowiadać najwyżej 0,002 mg As.

Boru trójchlorek

BCl_3

Borum chloratum — Хлористый бор, хлорид бора — Boron trichloride — Bortrichlorid, Borchlorid

C. cz. 117,17

Własności

Bezbarwna, dymiąca ciecz o gęstości 1,434 (0 °C), tt. —107 °C i tw. 12,1 °C (ciśn. 752 tor). W wodzie i alkoholu ulega hydrolizie. Z szeregiem substancji tworzy związki kompleksowe typu $R_3N : BCl_3$.

Wymagania techniczne

Według B. D. H. dla gatunku cz. preparat powinien zawierać min. 98% BCl_3 (obliczone z zawartości B lub Cl) i najwyżej 0,005% wolnego Cl_2.

Otrzymywanie [1]

Większe ilości BCl_3 można otrzymać przez ogrzewanie B_2O_3 lub odwodnionego boraksu z węglem w strumieniu Cl_2 w temp. 400—700 °C. Małe ilości najdogodniej otrzymywać z BF_3 i $AlCl_3$. Kolba reakcyjna składa się z kulistej kolby, poj. 1 l, dolutowanej do dna kolby destylacyjnej [2], poj. 0,5 l, za pomocą rurki o długości 25 cm i średnicy 30 mm. Do środka większej kolby sięga szklana rurka, przechodząca przez korek zamykający kolbę destylacyjną i łącząca się z aparaturą dostarczającą BF_3 (p. niżej). Rurka kolby destylacyjnej jest przylutowana do naczyńka kondensacyjnego, chłodzonego stałym CO_2 i alkoholem, zamkniętego rurką z $CaCl_2$. W dużej kolbie umieszcza się 67 g, czyli 0,5 mola, bezw. $AlCl_3$. Do aparatu do wywiązywania BF_3 wprowadza się tyle materiału, aby w ciągu 30 min można było uzyskać 132 g czyli 2 mole BF_3. Gdy BF_3 wyprze powietrze z aparatury, dużą kolbę ogrzewa się płomieniem palnika. Ogrzewa się, jak długo zachodzi reakcja. Następnie przy dalszym dopływie BF_3 ogrzewa się obie kolby dwoma palnikami, aby usunąć resztki produktu. Produkt w celu oczyszczenia można wytrząsać z małą ilością Hg i przedestylować. Uzyskuje się 47 g (ok. 80%) produktu.

U w a g a: *W ten sam sposób można uzyskać BBr_3 biorąc zamiast 0,5 mola $AlCl_3$ pół mola $AlBr_3$.*

Boru trójfluorek

BF_3

Borum fluoratum — Фтористый бор, фторид бора — Boron trifluoride — Borfluorid

C. cz. 67,81

Własności

Bezbarwny, duszący gaz, dymiący na wilgotnym powietrzu, termicznie trwały. Gęstość gazowego BF_3 wynosi 3,07666 g/l (w warunkach normalnych), ciekłego 1,68 (—128 °C), stałego 1,98 (—188 °C), tt. —128 °C, tw. —101 °C. Z równoważną ilością wody tworzy w temp. 0 °C $BF_3 \cdot H_2O$, czyli HBF_3OH. Z większą ilością wody hydrolizuje. Łatwo tworzy związki kompleksowe z szeregiem związków mających przynajmniej jedną wolną parę (dublet) elektronową. Rozpuszcza się w szeregu rozpuszczalników organicznych.

U w a g a. *Atakuje skórę. Nie należy go wdychać. Atakuje gumę. Stosowany w chemii organicznej w postaci kompleksu z eterem.*

Otrzymywanie

1) Dobrze sproszkowaną mieszaninę 20 g B_2O_3 i 40 g CaF_2 umieszcza [3] się w kolbie destylacyjnej o poj. 500 ml, którą łączy się za pomocą nasadki

[1] E. L. Gamble, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 27; H. J. Becher, p. Brauer, t. I, str. 693.
[2] Ta mniejsza kolba ma zapobiegać przedostawaniu się $AlCl_3$ do odbieralnika.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 97.

z odbieralnikiem chłodzonym za pomocą lodu i zawierającym bezw. eter. Aparaturę zamyka rurka z $CaCl_2$. Przez wkraplacz wlewa się małymi porcjami H_2SO_4 (1,84) w ilości 200 g, wstrząsając co pewien czas zawartość kolby. Mieszanina rozgrzewa się do temp. 70 °C. Zachodzi reakcja $3\,CaF_2 + B_2O_3 + 3\,H_2SO_4 = 2\,BF_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,H_2O$ i wywiązuje się BF_3. W końcu ogrzewa się kolbę do temp. 130 °C. Roztwór eterowy BF_3 przelewa się do suchej kolby destylacyjnej i destyluje. Najpierw oddestylowuje eter, a w temp. 124—126 °C destyluje związek kompleksowy $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$, który jest bezbarwną cieczą, dymiącą na powietrzu. Wydajność nie jest dobra, a w dodatku preparat jest zanieczyszczony SiF_4. Jeśli zamiast H_2SO_4 użyje się $HClO_4$ produkt nie będzie zawierać [1] SiF_4.

2) Wygodniejsza jest metoda posługująca się fluoroboranami [2].

$$6\,NaBF_4 + B_2O_3 + 6\,H_2SO_4 = 8\,BF_3 + 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O$$

Aparatura szklana (zaopatrzona w szlify) składa się (kolejno) z kulistej kolby o poj. 1 l, chłodnicy zwrotnej, rurki zawierającej B_2O_3 między 2 kłębkami waty szklanej, odbieralnika chłodzonego ciekłym powietrzem i rurki z odwodnionym NaF. Do kolby dodaje się 300 g $NaBF_4$, 50 g B_2O_3 i 300 ml stęż. H_2SO_4 i ostrożnie ogrzewa dopóty, dopóki gaz nie zacznie się wydzielać. Wówczas ogrzewa się mocniej. Wydajność nie jest ilościowa, gdyż część BF_3 rozpuszcza się w H_2SO_4. Gdy reakcję prowadzi się w temp. 180 °C, a kwas jest 99,5%, wydajność wynosi 64% (w stosunku do $NaBF_4$). Gdy użyje się oleum (105,9% H_2SO_4) z 200% nadwyżką, wydajność w tej samej temp. reakcji (180 °C) wzrośnie do 79,1%. W celu oczyszczenia BF_3 poddaje się frakcyjnej destylacji.

3) KBF_4 reaguje z B_2O_3 i w nieobecności H_2SO_4 wg równania [3]

$$KBF_4 + 2\,B_2O_3 = BF_3 + KF \cdot B_4O_6$$

3 g B_2O_3 w kawałkach oraz 4 g przetopionego KBF_4 umieszcza się w pochyło ustawionej probówce (do większych ilości bierze się żelazną rurę). Reakcja zaczyna się w temp. topnienia KBF_4 (ok. 518 °C) i przebiega ilościowo.

Boru trójtlenek

B_2O_3

(Bezwodnik borowy)

Acidum boricum anhydricum — Борный ангидрид, трёхокись бора — Boric anhydride, boron trioxide — Borsäureanhydrid, Bortrioxyd, Boroxyd

C. cz. 69,62

Własności

Przezroczysta, bezb., szklista masa, twarda (rysuje szkło) i krucha, higroskopijna, o gęstości 1,812 (25 °C). Krystaliczna odmiana ma gęstość 2,46 (w temp.

[1] W. T. Schrenk i W. H. Ode: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1**, 201, (1929).

[2] Gmelin, Nr systematyczny **13** (Ergänzungsband), str. 169; W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 208; Фтор и его соединения (J. H. Simons), (И. Л., Moskwa 1953) tłum. z ang., t. I, str. 173.

[3] W. Hellriegel: *Ber.* **70**, 689 (1937). Inne metody p. Gmelin, loc. cit.

pokojowej) i tt. ok. 450 °C. W wodzie rozpuszcza się powoli i tworzy H_3BO_3. Nasycony roztwór wodny zawiera 1,52% B_2O_3 w temp. 0 °C, a 15,50% w temp. 100 °C. Rozpuszcza się także w alkoholu i glicerynie.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-848		Rosin	Gost 10068-62	
	Cz. d. a.	Cz.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość B_2O_3 min., %	98,0	95,0	98	98,5	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02			
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,02	0,015	0,020
3) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,005	0,002	0,005
4) żelazo (Fe)	0,001	0,005			
5) krzemiany i metale alkaliczne (siarczany)	0,01	0,05	0,10		
6) substancje nielotne z CH_3OH				0,2	0,3

Otrzymywanie

1) Szklisty B_2O_3. Wielokrotnie przekrystalizowany H_3BO_3 odwadnia się w platynowym tyglu w próżni nad P_2O_5 ogrzewając do temp. 200 °C. Otrzymuje się B_2O_3 w postaci słabo spieczonej, dającej się łatwo proszkować masy.

Gdy H_3BO_3 silnie praży się na powietrzu, otrzymuje się roztopioną masę, którą można kroplami wylewać do porcelanowego moździerza (granulki), albo oziębić wodą w tyglu, z którego następnie przenosi się do słoja zamkniętego korkiem gumowym.

2) Krystaliczny B_2O_3. Stopiony H_3BO_3 ogrzewa [1] się w luźno zamkniętych naczyniach ze szkła pireksowego do temp. 225—250 °C, przy czym stop zawiera 8—15% H_2O. Dla ułatwienia krystalizacji zaszczepia się stop krystalicznym B_2O_3. W tym przypadku krystalizacja przebiega szybko, a woda ulatnia się.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość B_2O_3. 1,0 g B_2O_3 rozpuszcza się ogrzewając z 30 ml wody i 60 ml gliceryny, którą uprzednio zobojętniono w obecności fenoloftaleiny. Ciecz chłodzi się i miareczkuje 0,1 n NaOH do pojawienia różowego zabarwienia nie znikającego po dodaniu 10 ml obojętnej gliceryny. 1 ml 1 n NaOH = 0,03481 g B_2O_3.

2. Siarczany. 2 g B_2O_3 gotuje się z 50 ml wody, po rozpuszczeniu się rozcieńcza do 50 ml, chłodzi lodem i sączy. Do 25 ml przesączu dodaje się 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,2 mg SO_4^{2-}.

3. Krzemionka i metale alkaliczne. 3 g B_2O_3 proszkuje się w moździerzyku agatowym i 1 g przenosi do zważonej parownicy platynowej, dodaje 50 ml metanolu oraz 1 ml HCl i odparowuje do sucha. Pozostałość odparowuje się jeszcze raz z 25 ml metanolu i 1 ml HCl, powtarzając tę czynność jeszcze raz w razie potrzeby. W końcu dodaje się kilka kropli H_2SO_4 i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

[1] J.H. Becher, p. Brauer, t. I, str. 699.

Brom

Br_2

Bromum — Бром — Bromine — Brom

C. at. 79,909 ± 0,002 C. cz. 159,818

Własności

Czerwonobrunatna ciecz o gęstości 3,19 (0 °C), łatwo lotna i o silnie duszącym zapachu. Tt. —7,3 °C, tw. 58,8 °C. W wodzie rozpuszcza się [1] (woda bromowa): w 100 g roztworu znajduje się 4,05 g Br_2 w temp. 0 °C (w równowadze z ciekłym bromem), 3,45 g w temp. 20 °C, 3,32 g w temp. 30 °C i 3,40 g w temp. 50 °C.

Roztwory wodne po ogrzaniu wydzielają brom, a ochłodzone — wodzian $Br_2 \cdot 8H_2O$. Brom rozpuszcza się dobrze w alkoholu metylowym i etylowym, eterze, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, $C_6H_5 \cdot NO_2$, acetonie, w stęż. HCl i HBr i w wodnych roztworach bromków.

Pary bromu drażnią oczy i przewód oddechowy. Najwyższe dopuszczalne stężenie Br_2 w powietrzu wynosi 0,002 mg/l. Przy większych stężeniach Br_2 pojawia się łzawienie, kaszel, zawroty i ból głowy, krwotok z nosa. Ciekły brom powoduje ciężkie poparzenia skóry i dlatego miejsce, na które dostanie się ciekły brom, należy zaraz zmyć wodą, a następnie roztworem $NaHCO_3$. Z bromem należy pracować tylko pod wyciągiem, mając okulary ochronne i rękawiczki gumowe.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-53/C-80253 [2]			B. D. H.	E. Merck	Baker
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal	An. reag.
Zawartość Br_2 min., %						99,5
Gęstość w temp. 20°C				ok. 3,1		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nielotne	0,005	0,015	0,03	0,01	0,01	0,015
2) substancje organiczne	0,05	0,05	0,1	brak odczynu	wg przep.	wg przep.
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,02	0,005	0,008	0,001 [3]
4) chlor (Cl_2)	0,05	0,3	0,5	0,05	0,3	0,3
5) jod (J_2)	wg przep. [4]			0,0001	0,05	0,05
6) arsen (As)				0,0001		
7) metale ciężkie						0,0002

[1] Poradnik, str. 217. Gęstość roztworów wodnych bromu p. Poradnik, str. 151.
[2] Norma ta jest zgodna z GOST 4109-48.
[3] Jako związki siarki (S).
[4] 1 ml preparatu wlewa się do cylindra z 30 ml wody, dodaje 4 g proszku zredukowanego Fe, wstrząsa tak długo, aż zniknie zabarwienie roztworu, sączy i przemywa osad 10 ml wody. Do przesączu dodaje się 2 ml 1-proc. KNO_2, 1 ml 1n H_2SO_4 oraz 20 ml benzenu i silnie wstrząsa. Po upływie 5 min warstwa benzenowa powinna pozostać bezbarwna.

Otrzymywanie

Brom otrzymuje się z bromków przez działanie silnych utleniaczy, jak Cl_2, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $KClO_3$, MnO_2 itp., lub przez elektrolizę. Np. ogrzewa się mieszaninę 250 g KBr i 100 g MnO_2 z 200 g stęż. H_2SO_4 oddestylowując brom do chłodzonego odbieralnika [1]. Otrzymany brom oczyszcza się.

Oczyszczanie bromu

1) Czysty brom handlowy zawiera 0,05 do 0,5% Cl_2 i mniejsze ilości innych zanieczyszczeń. W celu otrzymania bromu zupełnie czystego postępuje się następująco [2]: najpierw usuwa się Cl_2 i w tym celu destyluje się brom z roztworu czystego $CaBr_2$. Aby zaś otrzymać czysty $CaBr_2$, trzykrotnie krystalizuje się z wody $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, strąca $CaCO_3$ za pomocą przedestylowanego węglanu amonowego, a $CaCO_3$ przeprowadza w CaO przez ogrzewanie w strumieniu suchego powietrza. Do wodnej zawiesiny CaO, zadanej amoniakiem, powoli wkrapla się 1/4—1/3 część oczyszczanego bromu, roztwór sączy i stęża, przy czym NH_3 utlenia się do N_2, a Br_2 redukuje do Br^-. Roztwór przelewa się do kolby kulistej, zaopatrzonej we wkraplacz oraz w prostokątnie zgiętą rurkę odpływową, na którą nałożono chłodnicę i której koniec zanużony jest w wodzie chłodzonej lodem. Wszystkie części aparatury powinny łączyć się na szlif.

W miarę jak destyluje Br_2 wkrapla się pod roztwór $CaBr_2$ świeży brom. Przedestylowany brom wkrapla się do gorącego roztworu $K_2C_2O_4$, który uprzednio kilka razy przekrystalizowano, aby uwolnić go od halogenków. W roztworze tym brom redukuje się do KBr. Roztwór KBr odparowuje się dodając co pewien czas nieco zakwaszonego roztworu $KMnO_4$, który uwalnia nieco Br_2, a ten z kolei usuwa resztki jodu. Zamiast $KMnO_4$ można użyć bromu, który już wcześniej oczyszczono w podany sposób. Wykrystalizowany KBr uwalnia się od substancji org. przez stopienie w tyglu platynowym.

Z KBr, który pozbawiono już Cl_2 i J_2, uwalnia się Br_2 za pomocą $K_2Cr_2O_7$ (wolnego od chlorków) i H_2SO_4 (cz. d. a.). $K_2Cr_2O_7$ przekrystalizowuje się kilka razy, a H_2SO_4 destyluje uprzednio znad $K_2Cr_2O_7$, przy czym pierwszą frakcję, zawierającą halogen, odrzuca się. Do KBr dodaje się tylko 3/4 potrzebnej ilości $K_2Cr_2O_7$, tak że pozostaje 1/4 cz. KBr i brom można jeszcze raz przedestylować z roztworu KBr.

Przedestylowany brom przemywa się wodą w celu usunięcia HBr, oddziela od wody i suszy najczystszym CaO i $CaBr_2$ lub P_2O_5, a następnie destyluje w próżni do odbieralnika chłodzonego mieszaniną eteru i stałego CO_2.

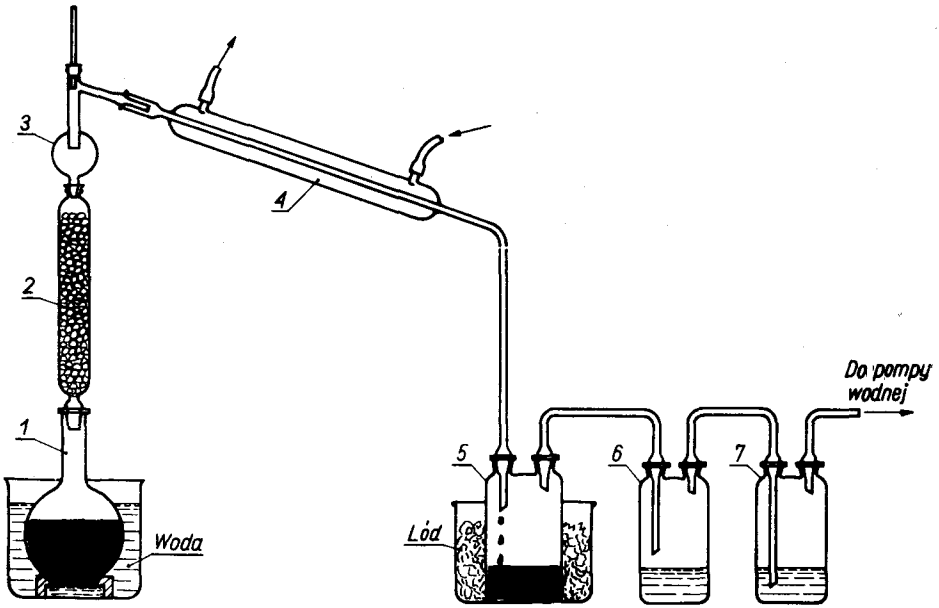
2) Brom techniczny zawiera często substancje org., a zawsze Cl_2. Do jego oczyszczenia [3] stosuje się aparaturę przedstawioną na rys. 5, której wszystkie połączenia są na szlif. Kolumnę *2* wypełnia się perełkami szklanymi lub rurkami o średnicy 2—3 mm i długości ok. 10 mm. W pochłaniaczach *6* i *7* — znajduje się 20-proc. NaOH [4].

Do kolby *1* wlewa się 1 kg bromu i ogrzewa na łaźni wodnej. Dla ułatwienia destylacji można do ostatniego pochłaniacza dołączyć słabo ssącą pompkę wodną. Odbiera się frakcję wrzącą w granicach 56—61 °C. W ten

[1] P. np. Supniewski, str. 171.
[2] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 251 oraz Vanino, t. I, str. 53.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 99.
[4] *3* — łapacz kropel, *4* — chłodnica, *5* — odbieralnik.

sposób oczyszcza się brom z substancji org. Od chloru zaś uwalnia się brom działaniem HBr.

Do 275 ml bromu, znajdującego się w kolbie poj. 1 l, dodaje się — przy słabym wstrząsaniu — porcjami po 25 ml 48-proc. HBr, zwracając uwagę, aby kolba zbytnio się nie rozgrzała. Gdy mieszanina stanie się homogeniczna,



Rys. 5. Urządzenie do destylacji bromu (*Kariakin i Angiełow*, str. 99)

przestaje się wlewać HBr (potrzeba ok. 560 ml). Dobrze jest stosować mieszadło mechaniczne. Następnie przez lejek z rurką sięgającą dna kolby wlewa się 200—250 ml wody porcjami po 50 ml. Ciecz rozwarstwia się. Dolna warstwa to czysty Br_2 (ok. 225 g). Górną warstwę poddaje się destylacji w aparacie przedstawionym na rys. 5 i uzyskuje się dodatkowo 600 g bromu.

Pozostałość w kolbie po oddestylowaniu bromu dalej destyluje się w celu odzyskania HBr. W temp. 115—123 °C destyluje ok. 400 ml 38-proc. HBr (1,34), w temp. 123—124 °C — 150 ml 45-proc. HBr (1,44) i powyżej 124 °C — 275 ml 48-proc. HBr (1,48—1,49).

Badanie czystości bromu (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nielotne. Po odparowaniu 3,2 ml Br_2 w porcelanowej parownicy (pod wyciągiem) na łaźni wodnej i wysuszeniu pozostałości nie powinno pozostać więcej osadu niż 1 mg.

2. Chlor. 3,2 ml Br_2 wstrząsa się przez 5 min z 0,5 g opiłków Zn i 5 ml wody, ogrzewa na łaźni w celu usunięcia bromu, osad rozpuszcza w 75 ml wody i 25 ml HNO_3 (1,42) i przelewa do kolby destylacyjnej (500 ml), którą zamyka się korkiem gumowym z rurką i termometrem sięgającymi dna kolby. Gdy roztwór ogrzeje się do wrzenia, przepuszcza się rurką słaby strumień powietrza i dalej gotuje przez 5 min (105—106 °C), przerywa ogrzewanie i przez 20 min przepuszcza silny strumień powietrza. Ciecz przelewa się do naczynia z doszlifowanym korkiem, dodaje 10 ml

0,1 n $AgNO_3$ oraz 10 kropli $C_6H_5NO_2$ i przez 10 min silnie wstrząsa. Nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN, używając $NH_4Fe(SO_4)_2$ jako wskaźnika i silnie wstrząsając po dodaniu każdej porcji NH_4SCN. Powinno się zużyć co najmniej 8,6 ml 0,1 n NH_4SCN.

3. Jod. 1 ml Br_2 gotuje się z 50 ml wody, 1 ml 1 n H_2SO_4 i małym kawałeczkiem marmuru, aż ciecz będzie prawie bezbarwna, chłodzi, dodaje 0,1 g fenolu, czeka 2 min, dodaje 0,2 g KJ i 1 ml 0,5-proc. skrobi. Nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

4. Substancje org. 1 ml Br_2 wstrząsa się z 30 ml wody oraz 10 ml 5n NH_4OH i chłodzi. Roztwór powinien być klarowny i nie zawierać oleistych kropelek, a po odparowaniu pozostawiać biały osad.

5. Siarczany. Osad z próby 4 rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5n HCl i 1 ml 1 n $BaCl_2$. Po 3 godz nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

6. Arsen. Do 3,2 ml Br_2 dodaje się 0,1 g bezw. Na_2CO_3 i 0,5 ml wody, odparowuje do sucha, rozpuszcza w 50 ml wody, dodaje 10 ml stęż. HCl oraz kilka kropli $SnCl_2$ (str. 261) i oznacza As, jak podano na str. 244. Plama powinna odpowiadać maks. 0,01 mg As.

Badanie czystości wody bromowej (wg E. Mercka)
(aqua bromata — бромная вода — bromine water — Bromwasser)

1. Zawartość bromu. 10 ml wody bromowej ostrożnie wlewa się do roztworu 5 g KJ w 100 ml wody i wydzielony J_2 miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi (przy końcu). 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}007991$ g Br_2.

Bromowodorowy kwas

HBr

Acidum hydrobromicum — Бромистоводородная кислота — Hydrobromic acid — Bromwasserstoffsäure

C. cz. 80,917

Własności

Bromowodór jest to bezbarwny gaz o przenikliwym zapachu, dymiący na wilgotnym powietrzu. Tt. —86,9 °C, tw. —66,7 °C, temp. kryt. 91,3 °C. Gęstość ciekłego HBr wynosi 2,160 (—67 °C). W wodzie dobrze rozp.[1]: w temp. 0 °C w 1 l wody rozpuszcza się 612 l gazowego HBr albo 221,2 g w 100 g wody. Roztwór wodny HBr to kwas bromowodorowy, należący do mocnych kwasów[2]. Roztwory wodne HBr są bezbarwne lub żółtawe na skutek wydzielania się wolnego bromu. Mieszanina azeotropowa, czyli 47,4-proc. HBr, wrze w temp. w 126 °C. HBr rozpuszcza się w alkoholu. Działa drażniąco na oczy i skórę. Przechowuje się w butelkach z brunatnego szkła z doszlifowanym korkiem.

[1] P. także Poradnik, str. 218.
[2] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 131.

Wymagania techniczne dla roztworu HBr

Gatunek	PN-54/C-80068[1]		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal
Zawartość HBr min., %	40	40	46—48	ok. 40
d^{20}			1,46—1,49	1,38
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) wolny brom (Br_2)	0,1	0,2		
2) substancje nielotne (siarczany)	0,005	0,02	0,01	0,01
3) kwas solny (Cl)	0,1	0,5	0,1	0,02
4) kwas jodowodorowy (J)	0,01	0,02	0,0002	0,01
5) kwas siarkowy (SO_4)	0,005	0,03	0,01	0,003
6) kwas fosforowy (PO_4)	0,001	0,005	0,0002	0,0002
7) żelazo (Fe)	0,0001	0,0005	0,0002	0,0001
8) arsen (As)	0,00002	0,00005	0,0004	0,0003
9) metale ciężkie (Pb)			0,0004	0,0002
10) substancje organiczne			wg przep.[2]	

Otrzymywanie

a. Bezwodny HBr

1) Z H_2S i bromu. Reakcja[3] przebiega prawdopodobnie wg równania

$$2\,H_2S + 3\,Br_2 = S_2Br_2 + 4\,HBr$$

H_2S z aparatu Kippa wprowadza się do wąskiej, wysokiej płuczki, w której pod warstwą ok. 50 ml dymiącego HBr znajduje się brom. Uchodzący HBr przechodzi przez płuczkę zawierającą zawiesinę czerwonego fosforu w dymiącym HBr. Tu zostaje zatrzymany brom, uchodzący razem z HBr. Gdy zużyje się brom, warstwa kwasu bromowodorowego w wysokiej płuczce odbarwia się. Oddziela się ją od warstwy S_2Br_2 i zużywa do nowej reakcji. Otrzymany HBr nie zawiera H_2S i jest dostatecznie czysty.

2) Z czerwonego P, bromu i małej ilości wody[4]

$$2\,P + 3\,Br_2 = 2\,PBr_3\,; \quad PBr_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HBr$$

Do kolby z rurką odpływową i wkraplaczem wprowadza się 1 cz. czerwonego P na 2 cz. wody, a następnie wkrapla 10 cz. bromu (3 ml = ok. 10 g). Każda kropla bromu w zetknięciu z fosforem pod wodą reaguje gwałtownie ze zjawiskiem światła. Powstający HBr przepuszcza się przez U-rurkę zawierającą azbest z wilgotnym (lecz nie mokrym), czerwonym fosforem, który wiąże porywane resztki bromu. Gazowy HBr suszy się za pomocą $CaBr_2$ lub P_2O_5.

3) Z pierwiastków[5]: $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$. Do otrzymywania HBr służy aparatura przedstawiona na rys. 6. Wodór po przejściu przez płuczkę *1*

[1] Projekt nowelizacji tej normy zmienia zawartość PO_4 w gatunku cz. d. a. (0,0005%) i normalizuje zawartość metali ciężkich (0,0005 lub 0,003%) oraz wapnia (0,001% tylko w gatunku cz. d. a.). Podobne (jak w PN-54) są wymagania wg GOST 2062-43 z tym, że zezwalają na większą zawartość HJ (0,02 lub 0,05%) i podają zawartość metali ciężkich (Pb): 0,0005 lub 0,001%.

[2] Mieszanina 10 ml kwasu i 10 ml wody nie powinna mieć obcego zapachu.

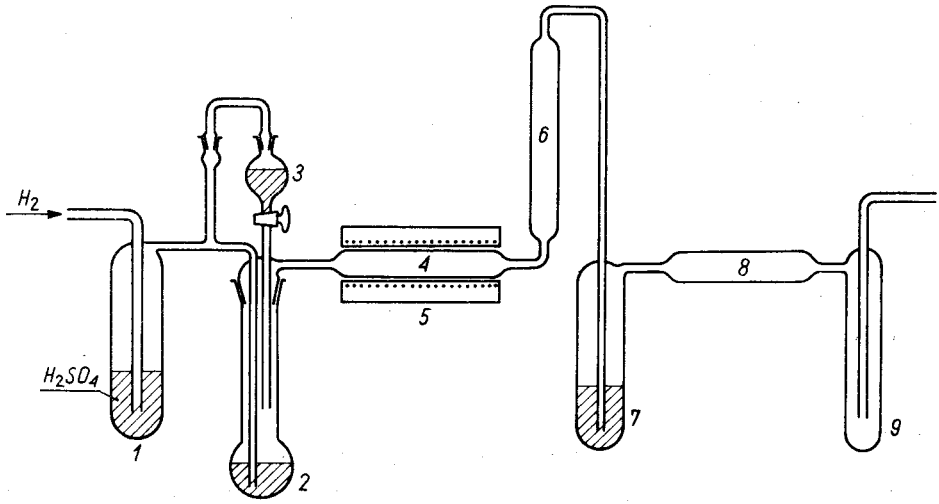
[3] E. Moles: *J. Chim. phys.* **14**, 402 (1916); *Compt. rend.* **162**, 687 (1916). P. też Kariakin i Angiełow, str. 245.

[4] Vanino, t. I, str. 56; Kariakin i Angiełow, str. 245.

[5] J. M. Schneider i W. C. Johnson, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 152; M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 259.

z H_2SO_4 nasyca się parami bromu w kolbie [1] 2 i dostaje do rurki 4 ze szkła jenajskiego, zawierającej azbest platynowany lub platynowany żel krzemionkowy i ogrzewanej za pomocą pieca elektrycznego 5.

Rurę tę, po wyparciu przez H_2 powietrza z aparatury, ogrzewa się do temp. 350 °C. Łączy się ona z resztą aparatury za pomocą rurki tak przyto-



Rys. 6. Aparat do otrzymywania HBr (*G. Brauer, Handbuch,* str. 259)

pionej do rury, aby krople cieczy, które gromadzą się przy końcu rury 4, można było z rury usuwać. Z wkraplacza 3 wprowadza się brom porcjami, po ok. 50 ml, przy czym pierwszą porcję dodaje się po wyparciu powietrza z aparatury. Należy uważać, aby wodór był zawsze w nadmiarze. Zużycie się katalizatora poznaje się po wzroście zawartości Br_2 w gazach opuszczających rurkę 4. Gazy te dostają się do rury 6, utrzymywanej w temp. 25 °C i napełnionej perełkami szklanymi lub pierścieniami Raschiga pokrytymi sproszkowanym czerwonym fosforem, a następnie do płuczki 7 zawierającej nieco wody (do usuwania związków fosforu) i do rurki 8 z $CaCl_2$ lup lepiej — z $CaBr_2$, a w końcu zostają zestalone w rurce kondensacyjnej 9 chłodzonej ciekłym powietrzem. HBr oczyszcza się przez sublimację.

U w a g a. *Części aparatury można łączyć kawałkami węża gumowego. Ponieważ brom niszczy je i trzeba je wymieniać, lepiej więc łączyć na szlif lub bezpośrednio.*

4) Z tetraliny [2] i bromu: $C_{10}H_{12} + 4\,Br_2 = C_{10}H_8Br_4 + 4\,HBr$.

Do tetraliny (czterohydronaftalenu), znajdującej się w kolbie zawierającej czyste wióry żelazne i zaopatrzonej we wkraplacz i rurkę odpływową, wkrapla się powoli brom (cz. d. a.). Tetralinę należy uprzednio odwodnić za pomocą Na_2SO_4 i przedestylować (tw. 207 °C). Kolbę chłodzi się początkowo wodą, ale gdy reakcja staje się powolna, podgrzewa do temp. 30—40 °C. Wytworzony HBr przepuszcza się przez płuczkę z tetraliną w celu usunięcia

[1] Kolbę tę ze względu na bezpieczeństwo pracy dobrze jest pokryć czarną farbą i pozostawić wąską szczelinę do obserwowania zawartości bromu.

[2] D. R. Duncan, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 151; M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 258.

resztek bromu, a następnie przez rurkę kondensacyjną chłodzoną do temp. —60 °C (usuwa się ślady wilgoci). W końcu HBr kondensuje się w rurce chłodzonej ciekłym powietrzem. W celu oczyszczenia stały HBr przesublimowuje się do drugiej rurki chłodzonej ciekłym powietrzem.

5) Ze stężonego roztworu HBr. Do chłodzonej kolby, zawierającej najczystszy P_2O_5, wkrapla się stęż. roztwór HBr. Gazowy HBr po osuszeniu kondensuje się, a następnie przesublimowuje.

b. Roztwór HBr

1) Roztwór HBr otrzymuje się tak samo (metody 1—4) jak gazowy HBr, z tym, że zamiast wymrażać HBr wprowadza się go do płuczek z wodą.

2) Otrzymywanie [1] z KBr i H_2SO_4. Na bromek potasowy działa się rozc. H_2SO_4 (stężony bowiem utlenia częściowo HBr do Br_2). W tym celu do chłodzonego zimną wodą roztworu 120 g KBr w 200 ml wody wprowadza się 90 ml stęż. H_2SO_4 z taką szybkością, aby temp. nie przekroczyła 75 °C i nie wydzielał się wolny brom. Po wlaniu H_2SO_4 roztwór chłodzi się do temp. pokojowej, odsącza wydzielone kryształy $KHSO_4$, a przesącz destyluje. Po oddestylowaniu wody zbiera się frakcję zaczynającą wrzeć w temp. 1 °C poniżej temp. wrzenia azeotropu (122,5 °C pod ciśn. 740 Tr, 126 °C pod ciśn. 760 Tr), a kończy zbierać, gdy temp. zaczyna spadać. Otrzymuje się preparat zawierający 0,01 do 0,015% H_2SO_4. Wydajność ok. 85%.

W celu otrzymania preparatu zupełnie wolnego od H_2SO_4 zbiera się destylat zaczynający wrzeć o 5 °C poniżej tw. azeotropu, a otrzymany destylat ponownie przedestylowuje zbierając frakcję o stałej temp. wrzenia.

Badanie czystości kwasu bromowodorowego (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość HBr. 5 ml kwasu rozcieńcza się 25 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH w obecności czerwieni metylowej. 1 ml 1 n NaOH = 0,080917 g HBr.

2. Substancje nielotne. 13,5 ml kwasu odparowuje się do sucha. Osadu nie powinno pozostać więcej niż 1 mg. Zachowuje się do próby 6.

3. Chlorki. 6,8 ml kwasu, 70 ml wody i 25 ml HNO_3 wlewa się do kolby destylacyjnej i postępuje dalej, jak podano na str. 183 (próba 2), z tym, że powinno się zużyć co najmniej 7,2 ml 0,1 n NH_4SCN.

4. Jodki. 1 ml kwasu bromowodorowego, 20 ml wody, 0,2 ml 1n H_2SO_4 i 1 ml 30-proc. H_2O_2 ogrzewa się do wrzenia pod wyciągiem, aż ciecz będzie tylko lekko żółta, uzupełnia wyparowaną wodę, zobojętnia 1 n NaOH (papierek lakmusowy), dodaje jeszcze 1 ml NaOH i ogrzewa na łaźni do ustania wydzielania się O_2, chłodzi, dodaje 2,5 ml 1 n H_2SO_4 i 0,1 g fenolu, a po upływie 2 min 0,2 g KJ i 1 ml 0,5-proc. skrobi. Niebieskie zabarwienie nie powinno się pojawić od razu.

5. Siarczany i siarczyny. Do 1,35 ml kwasu dodaje się 1 kroplę bromu i 0,2 ml 1 n Na_2CO_3, odparowuje do sucha, rozpuszcza w 10 ml wody i 1 ml 1 n HCl, sączy (jeśli trzeba) i dodaje 1 ml 1 n $BaCl_2$. Po upływie 5 min zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie, do której wzięto 0,2 mg SO_4^{2-}, 0,2 ml 1 n Na_2CO_3, dodano wody do 10 ml, 1,2 ml 1 n HCl oraz 1 ml 1 n $BaCl_2$.

6. Związki fosforu. Do osadu z próby 2 dodaje się 1 kroplę HNO_3, odparowuje do sucha i rozpuszcza w 12 ml 5 n H_2SO_4. Do 3 ml roztworu dodaje się 20 ml wody, po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-} (str. 150) i trzyma przez 10 min w temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której zamiast 3 ml roztworu (p. wyżej) wzięto 0,01 mg PO_4^{3-} i 3 ml 5 n H_2SO_4.

[1] G. B. Heisig i E. Amdur, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 155. M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 259.

7. *Żelazo.* 6,8 ml kwasu odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza ogrzewając do wrzenia z 2 ml 5 n HCl i 10 ml wody, chłodzi i rozcieńcza do 20 ml (roztwór R). Do 10 ml roztworu R dodaje się 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza i postępuje dalej jak w próbie 8 (str. 177). Do roztworu kontrolnego bierze się 0,01 mg Fe^{3+}, 1 ml 5n HCl, rozcieńcza do 10 ml i postępuje dalej jak z roztworem R.

8. *Metale ciężkie.* Do 10 ml roztworu R (próba 7) dodaje się 30 ml wody, 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S. Roztwór kontrolny przygotowuje się jak w próbie 9 na str. 177.

9. *Arsen.* 1,7 ml kwasu rozcieńcza się wodą do 50 ml, dodaje 10 ml HCl (odnośnik 2 na str. 90) i oznacza As (str. 244). Plama powinna odpowiadać maks. 0,01 mg As.

Bromowy kwas

$HBrO_3$

Acidum bromicum — Бромноватая кислота — Bromic Acid — Bromsäure

C. cz. 128,92

Własności

Znany tylko w postaci roztworów. Roztwory są bezbarwne, lecz z czasem żółkną, nawet przechowywane w ciemności. Przez odparowywanie w próżni (w temp. —12 °C) można zwiększyć stężenie do 50,6%. Przy dalszym stężaniu następuje rozkład. Rozkładają się również po ogrzaniu do temp. 100 °C.

Jest to silny utleniacz i mocny kwas, lecz słabszy od HBr.

Roztwory $HBrO_3$, należy przechowywać w lodówce.

Wymagania techniczne wg TY MXП 61-47 dla gatunku cz.

Zawartość $HBrO_3$ min., %	12
Największa ilość zanieczyszczeń, %	
1) wolny brom	0,5
2) chlorki (Cl)	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,02
4) żelazo (Fe)	0,005

Otrzymywanie [1]

Z $Ba(BrO_3)$ i H_2SO_4. Najpierw otrzymuje się $Ba(BrO_3)_2$ z $KBrO_3$. W tym celu do 334 g $KBrO_3$ rozpuszczonego w 700 ml wrzącej wody wlewa się gorący roztwór 244 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ w 400 ml wody. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ i przemywa je kilka razy zimną wodą (po 100 ml).

Do 100 g sproszkowanego $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, chłodzonego mieszaniną lodu i soli, wlewa się zimny roztwór 15 ml H_2SO_4 (1,84) w 275 ml wody i miesza przez kilka godzin. Po rozcieńczeniu co najmniej do podwójnej objętości strąca się nadmiar H_2SO_4 za pomocą roztworu $Ba(OH)_2$ (potrzeba ok. 7,75 g

[1] Kariakin i Angiełow, str. 246; M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 288.

$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ [1]. Po sklarowaniu się cieczy dekantuje się roztwór $HBrO_3$, odsącza osad $BaSO_4$ i przesącz dołącza do zdekantowanej cieczy. W możliwie niskiej temperaturze można ten roztwór stężyć w próżni do 50%.

Bromu trójfluorek

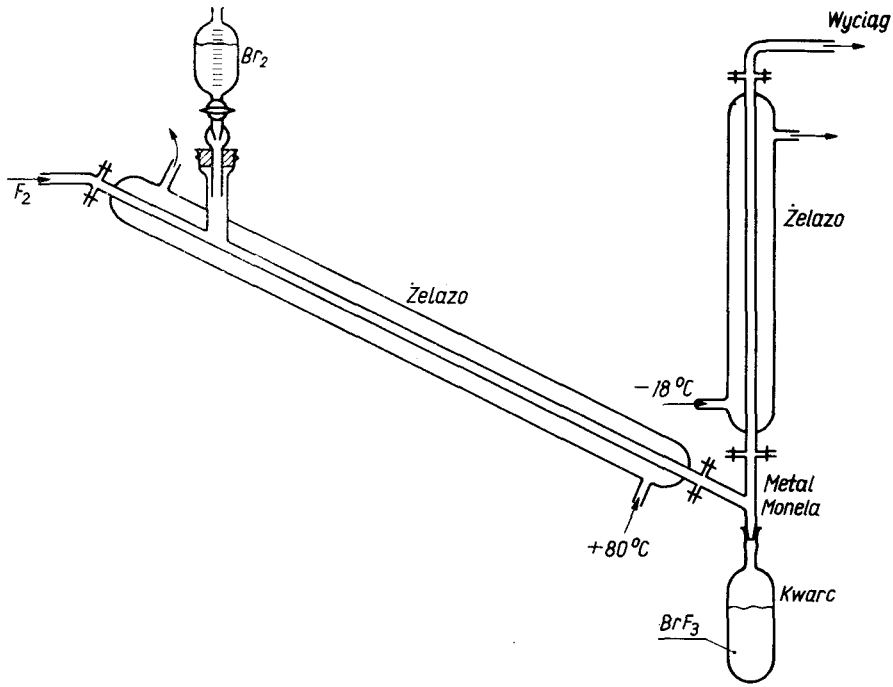
BrF_3

Bromum trifluoratum — Трифторид брома — Bromine trifluoride — Bromtrifluorid

C. cz. 136,90

Własności

Bezbarwna ciecz, dymiąca na powietrzu, o gęstości [2] 2,84. Tt. [2] + 8,8 °C, tw. 127 °C. Łatwo reagująca jak F_2. Reaguje więc ze szkłem (suchy nie atakuje kwarcu), wodą, metalami oraz zapala takie materiały i substancje, jak papier, drewno, alkohol, eter, benzen czy terpentynę. Atakuje skórę, drażni oczy i błony śluzowe.



Rys. 7. Urządzenie do otrzymywania BrF_3 (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 154, rys. 114)

[1] Gdy da się nadmiar roztworu $Ba(OH)_2$, strąca się krystaliczny osad $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ w postaci igiełkowatych kryształów.

[2] P. W. Kwasnik. Dokładne oznaczenie tw. jest trudne, gdyż pary BrF_3 atakują termometr (szkło).

Otrzymywanie [1]

Przez działanie F_2 na Br_2 w temp. 80 °C. $Br_2 + 3\,F_2 = 2\,BrF_3$.

W tej reakcji tworzy się też nieco BrF_5, który [2] jednak z nadmiarem Br_2 reaguje i tworzy BrF_3. Reakcja zachodzi w żelaznej chłodnicy, ustawionej pochyło i ogrzewanej do temp. 80 °C. F_2 i Br_2 wpływają do górnej części chłodnicy (rys. 7). Nadmiar gazów oraz produkt reakcji przedostają się następnie przez trójdrożną rurkę z metalu Monela do drugiej żelaznej chłodnicy, chłodzonej mieszaniną oziębiającą do temp. —18 °C. Skroplony BrF_3 ścieka do kwarcowego odbieralnika.

Brom wkrapla się z taką szybkością, aby do odbieralnika ściekał prawie bezbarwny BrF_3. Po skończonym fluorowaniu ogrzewa się odbieralnik na krótko do temp. 100 °C w celu oddestylowania BrF_5 (i BrF) i po ochłodzeniu przelewa się jego zawartość do zbiornika żelaznego.

Wydajność w stosunku do Br_2 jest prawie ilościowa, a w stosunku do F_2 wynosi ok. 90%. Produkt zawiera ok. 98% BrF_3, reszta to BrF_5.

[1] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I. str. 154; J. H. Simons, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 184.

[2] W temp. 200 °C i przy nadmiarze F_2 tworzy się BrF_5, a w małej ilości BrF_3.

Cerawy siarczan

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Cerium sulfuricum oxydulatum — Сернокислый закисный церий, сульфат церия (III) — Cerous (cerium) sulfate (sulphate) — Cerosulfat, Cer (III)-sulfat

C. cz. 712,55

Własności

Biała substancja krystaliczna o gęstości 2,886 (17 °C). Bezwodna sól ma gęstość 3,912. W 100 g wody rozpuszcza się 19,05 g (w przeliczeniu na sól bezw.) w temp. 0 °C, a 4,06 g w temp. 60 °C [1]. Traci wodę w temp. 630 °C.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY ИРЕА (1939[2])	WWT (1961)	
	Cz. d. a.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	100	99	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) Pierwiastki ziem rzadkich (oprócz Ce, tlenki)	0,2		
2) żelazo (Fe)	0,0001	0,005	0,02
3) wapń (Ca)	brak		
4) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,005	0,01
5) substancje nierozp. w H_2O		0,005	0,01
6) chlorki (Cl)		0,005	0,01
7) substancje niestrącalne NH_4OH (siarczany)		0,05	0,1

Otrzymywanie

1) 100 g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (cz. d. a.) rozpuszcza się [2] ogrzewając w 500—600 ml wody. Po przesączeniu roztwór ogrzewa się i dodaje 100—130 ml NH_4OH (0,91; cz. d. a.) do zupełnego strącenia ceru. Osad odsącza się, przemywa 10 razy gorącą wodą (po 100 ml) w celu usunięcia azotanów, przenosi

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 150.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 566.

do porcelanowej parownicy, ogrzewając dodaje 500—550 ml 20-proc. H_2SO_4 (cz. d. a.), miesza, a po rozpuszczeniu się redukuje dodając 20—22 ml 30-proc. H_2O_2 (małymi porcjami), aż ciecz będzie bezbarwna, i ogrzewa w celu rozłożenia nadmiaru H_2O_2.

Po przesączeniu ciecz odparowuje się na łaźni wodnej w temp. najwyżej do 55 °C, aż objętość cieczy zmniejszy się do 80—100 ml i wydzieli większa ilość kryształów, które po ochłodzeniu odsącza się, przemywa 2 razy alkoholem (po 10 ml) i suszy na płytce szklanej na powietrzu. Uzyskuje się ok. 60 g preparatu cz. d. a.

2) Otrzymywanie preparatu z CeO_2 patrz odsyłacz [1].

Cerowy siarczan

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Cerium sulfuricum oxydatum — Сернокислый окисный церий, сульфат церия (IV) — Ceric sulphate (sulfate) — Cerisulfat, Cer (IV) - sulfat

C. cz. 404,30

Własności

Żółte kryształy rombowe, które tracą wodę w temp. 155 °C i tworzą ciemnożółty proszek o gęstości 3,91 (18 °C). Rozp. w wodzie, lecz w większym rozcieńczeniu ulegają hydrolizie i strąca się jasnożółty osad $CeOSO_4 \cdot H_2O$, prawie nierozp. w wodzie. Siarczan cerowy rozpuszcza się w rozc. H_2SO_4. Roztwory wodne mają własności utleniające.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY ИРЕА[2])	WWT (1961)		Rosin
	Cz. d. a.	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość głównego składnika min., %	100	99	98	97,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) cer^{3+} (CeO_2)	0,2			
2) inne pierwiastki ziem rzadkich (tlenki)	0,5			
3) żelazo (Fe)	0,0005	0,005	0,02	0,03
4) wapń (Ca)	brak			
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	wg przep.		0,003
6) chlorki (Cl)		0,005	0,01	0,005
7) glin (Al)				0,08
8) metale alkaliczne				0,20
9) substancje nierozp. w 5-proc. H_2SO_4		0,005	0,01	0,10
10) substancje niestrącalne NH_4OH (jako SO_4)		0,05	0,1	

Otrzymywanie

1) 100 g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (cz. d. a.) rozpuszcza się [2] w 500—600 ml wody o temp. 70—80 °C, sączy (jeśli trzeba) i dodaje 110—130 ml NH_4OH (0,91;

[1]) Supniewski, str. 746; Vanino, t. I, str. 754.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 567.

cz. d. a.) do zupełnego strącenia $Ce(OH)_4$. Osad odsącza się, 10 razy przemywa 100 ml porcjami gorącej wody, przenosi do dużej porcelanowej parownicy, mieszając dodaje mieszaninę złożoną z 33 ml wody i 33 ml H_2SO_4 (1,84) i ogrzewa na łaźni wodnej. Roztwór sączy się i przesącz odparowuje do utworzenia się gęstej masy krystalicznej. Po ochłodzeniu odsącza się kryształy i przemywa 3—4 razy bardzo zimną wodą, suszy w szklanej parownicy w temp. 25—30 °C, aż kryształy przestaną przylegać do bagietki. Przechowuje się w słoiku z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 58—60 g preparatu cz. d. a.

2) Otrzymywanie preparatu z CeO_2, patrz odsyłacz [1].

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. 0,8 g preparatu ogrzewa się z 25 ml wody i 3 ml H_2SO_4. Roztwór chłodzi się, dodaje 60 ml rozc. H_3PO_4, (1 : 20) i 25 ml 10-proc. KJ. Po upływie 15 min miareczkuje się jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w atmosferze CO_2, dodając skrobi przy końcu miareczkowania [2]. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3 = 0{,}04043$ g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$.

2. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml HNO_3 i 45 ml wody. Roztwór sączy się i dzieli na 2 równe części. Do jednej dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ i po upływie 10 min sączy, aż ciecz będzie klarowna (roztwór kontrolny). Do drugiej części dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w roztworze kontrolnym po dodaniu 0,025 mg Cl^-.

3. Metale ciężkie. 0,85 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając z 1 ml HCl i 10 ml wody, rozcieńcza do 20 ml i dodaje roztwór 0,4 g $NH_2OH \cdot HCl$ w 2 ml wody. Dodaje się 10-proc. NH_4OH, aż utworzy się słaby osad, który usuwa się dodając kroplami 1 n HCl, następnie dodaje się jeszcze 0,5 ml 1 n HCl i 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze niż w próbie wykonanej w ten sam sposób z 0,2 g preparatu, 0,020 mg Pb^{2+}, 0,4 g $NH_2OH \cdot HCl$ i 0,5 ml 1 n HCl.

4. Żelazo. 0,5 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając z 40 ml wody i 10 ml HCl, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml. Do 5 ml roztworu dodaje się 10 ml wody, ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), silnie wstrząsa przez 30 sek i pozostawia do rozwarstwienia. Czerwone zabarwienie warstwy butanolowej nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto 0,015 mg Fe^{3+}, 2 ml HCl, dodano wody do 15 ml i inne odczynniki.

5. Substancje nierozp. w kwasach. Do 5 g preparatu dodaje się 75 ml wody i (ostrożnie) 8 ml H_2SO_4, przykrywa i ogrzewa na łaźni. Jeśli jest osad, sączy się (przesącz zachowuje się do próby 6), osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 120 °C. Osadu może być najwyżej 5,0 mg.

6. Glin. Przesącz po próbie 5, rozcieńcza się do 100 ml (A). Do 50 ml roztworu A dodaje się 25 ml wody i 10 proc. NaOH w nadmiarze; roztwór rozcieńcza się do 100 ml i sączy. 50 ml przesączu zakwasza się HCl, potem czyni prawie zasadowym przez dodanie NH_4OH i gotuje, aby usunąć nadmiar NH_3. Osad odsącza się, przemywa dobrze wodą i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 1,5 mg.

7. Metale alkaliczne. 40 ml roztworu A (próba 6) rozcieńcza się 50 ml wody, dodaje NH_4OH z małym nadmiarem, rozcieńcza do 100 ml i sączy. 50 ml przesączu odparowuje się do sucha i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 2,0 mg. Należy wykonać ślepą próbę.

[1] Supniewski, str. 747; Vanino, t. I, str. 755.

[2] Można także miareczkować 0,1 n $FeSO_4$ (20 ml) w obecności stęż. H_2SO_4 (10 ml) i ortofenantroliny roztworem siarczanu cerowego do zmiany barwy z czerwonobrunatnej do jasnoniebieskiej.

Ceru dwutlenek

CeO_2

(Cerowy tlenek)

Cerium bioxydatum — Двуокись церия, окись церия (IV) — Cerium dioxide, ceric oxide — Cerdioxyd, Cerioxyd, Cer (IV)-oxyd

C. cz. 172,12

Własności

Jasnożółty proszek lub regularne kryształy o gęstości 7,3, topniejące w temp. 2600 °C. W wodzie nie rozpuszcza się. Rozpuszcza się w stęż. H_2SO_4 oraz w HCl i HNO_3 w obecności reduktorów (np. w HCl i $SnCl_2$, HNO_3 i H_2O_2).

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1961)		BTY ИРЕА[1])		B. D. H.
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz)
Zawartość CeO_2 min., %	99	98	98	96,5	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) straty prażenia			0,2	0,2	
2) inne pierwiastki ziem rzadkich (tlenki)			1,6	3,2	< 1
3) substancje niestrąc. NH_4OH (jako SO_4)	0,05	0,1			
4) substancje rozp. w H_2O	0,01	0,05			
5) chlorki (Cl)	0,005	0,02			
6) siarczany (SO_4)	0,02	0,05			
7) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01			
8) żelazo (Fe)	0,005	0,02			

Otrzymywanie

1) 60 g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (cz. d. a.) ogrzewa się[1]) w porcelanowej parownicy w piecu muflowym w temp. 200 °C (*pod wyciągiem!*), aż ustanie wydzielanie się tlenków azotu. Wówczas podwyższa się temp. do 250—280 °C i trzyma w tej temp. przez 2 godz. Otrzymuje się ok. 19 g CeO_2 (cz. d. a.).

2) CeO_2 otrzymać można[2]) przez prażenie każdej soli cerawej lub cerowej z lotną resztą kwasową, np. azotanu cerawego, siarczanu cerawego lub cerowego, szczawianu cerawego.

Cez

Cs

Cesium — Цезий — Caesium, cesium — Cäsium

C. at. 132,905

Własności

Srebrzystobiały metal o gęstości 1,892 (18 °C), miękki. Tt. 28,6 °C, tw. 670 °C. Na powietrzu natychmiast utlenia się, a w powietrzu wilgotnym

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 565.
[2]) Vanino, t. I, str. 752.

zapala. Z wodą reaguje z utworzeniem CsOH i H_2, przy czym zapala się. Przechowuje się go w oleju parafinowym lub w zatopionych ampułkach w atmosferze b. czystego N_2. Barwi płomień palnika gazowego na kolor czerwonofioletowy.

Wymagania techniczne wg E. Mercka dla gatunku „LAB"

Zawartość Cs min., %	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) sód (Na)	0,1
2) potas (K)	0,05
3) rubid, magnez i chlorki (Cl) po	0,02
4) metale ciężkie (Pb), żelazo i wapń po	0,005
5) glin (Al)	0,002

Otrzymywanie [1]

Do otrzymania drobnych ilości czystego Cs można stosować metodę 1 lub 2, do większych ilości — metodę 3.

1) Przez redukcję Cs_2CrO_4 lub $Cs_2Cr_2O_7$ cyrkonem. Cs_2CrO_4 i sproszkowany Zr miesza się ze sobą w stosunku wagowym 1 : 4, sprasowuje na kształt pręcików i ogrzewa w próżni w kwarcowej rurze. Reakcja zaczyna się w temp. 725 °C. Temp. stopniowo podwyższa się do 1000 °C. Cez osiada na zimniejszych częściach rury. Nie zawiera tlenku. Wydajność 90—96%.

Jeśli nie można stosować tak wysokiej temp., można użyć $Cs_2Cr_2O_7$, który miesza się z Zr w stosunku 1 : 10. Reakcja zaczyna się w temp. 380 °C. Cez zawiera nieco tlenku. Jeśli jednak użyje się 2 razy więcej Zr, cez będzie wolny od tlenku.

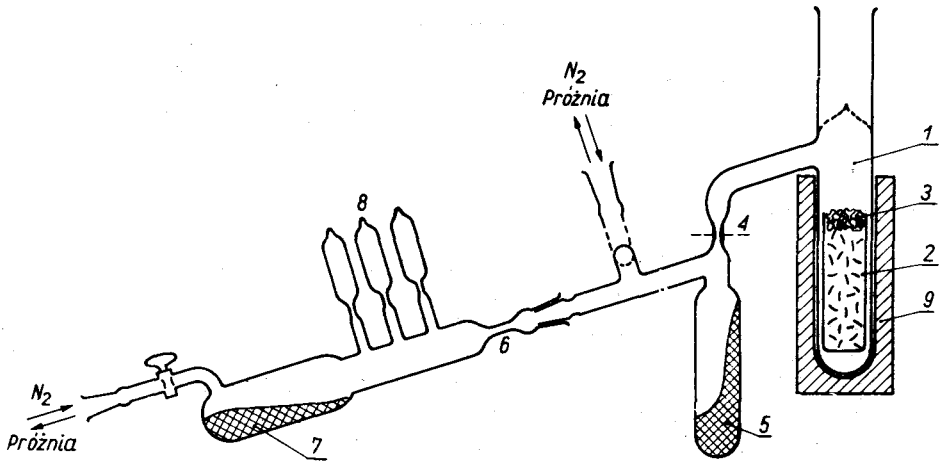
2) 6—7 g CsN_3 rozciera się w moździerzu agatowym, umieszcza w jednostronnie zatopionej, przezroczystej rurze kwarcowej i ogrzewa ją w próżni w aparaturze z jenajskiego szkła aparaturowego [2] przez 12 godz do temp. 200 °C. Następnie podwyższa się temp. do 390 °C, w której CsN_3 rozkłada się. Gdy zacznie się rozkład, należy tak usuwać gazy, aby ciśnienie nie wzrosło ponad 0,1 mm Hg. Koniec reakcji poznaje się po braku wyładowań w rurce Geisslera. Uzyskany metal przedestylowuje się w wysokiej próżni do ampułki, którą się zatapia (w próżni). Uzyskuje się b. czysty produkt z wydajnością ok. 90%.

3) 45 g CsCl, dobrze wysuszonego w temp. 150 °C, miesza się [3] z 24 g wiórów Ca, wsypuje do żelaznego tygla *2* (rys. 8) i przykrywa warstwą waty *3* z cienkich drucików stalowych. Tygiel wstawia się do naczyńka *1*, które zatapia się tuż nad boczną rurką. Na naczyńko to nasuwa się rurowy piec elektryczny *9* i dokładnie izoluje od góry watą azbestową, aby pary Cs całkowicie przedostawały się do bocznej rurki. Po osiągnięciu wysokiej próżni zaczyna się ogrzewać naczyńko. Do temp. 250 °C mieszanina wydziela dużo gazów, które wypompowuje się. W tym też czasie wygrzewa się całą aparaturę wachlując ją płomieniem gazowym. Po 2—3 godz, gdy zmniejsza

[1] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 846 i nast.; Gmelin, Nr systematyczny 25, str. 14.
[2] Aparatura spawana, jeśli metal ma być b. czysty. Do aparatury wtopiona jest rurka Geisslera.
[3] W. Biltz, F. Weibke i H. Eggers: Z. *anorg. Chem.* **219**, 119 (1934).

się wydzielanie gazów, podwyższa się temp., aż cez zacznie destylować do naczyńka 5. Okres ten trwa 2—3 godz. Temperaturę podwyższa się do 650 °C i następnie odtapia w miejscu 4 naczynie 1 od aparatury (przy ostyganiu bowiem naczynie to z reguły pęka).

Cez oczyszcza się przez ponowną destylację w próżni. Podstawia się piec pod naczynie 5 i w niższej już temp. (a w głębszej próżni) destyluje się cez



Rys. 8. Aparatura do otrzymywania Cs (*G. Brauer, Handbuch* t. I, str. 850, rys. 267)

do naczynia 7. Naczynie 5 odtapia się w miejscu 6. Przez obrót naczynia 7 można cez przelać do ampułek 8. Po skrzepnięciu cezu wpuszcza się bardzo czysty N_2 i ampułki odtapia.

Cezowy azotan

$CsNO_3$

Cesium nitricum — Азотнокислый цезий, нитрат цезия — Caesium (cesium) nitrate — Cäsiumnitrat

C. cz. 194,91

Własności

Białe kryształy o gęstości 3,643 (20 °C), topniejące w temp. 417,5 °C, rozkładające się po ogrzaniu w temp. ok. 600 °C na $CsNO_2$ i O_2. Istnieją w 2 odmianach, przy czym temp. przemiany wynosi ok. 154 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 9,54 g soli w temp. 0,35 °C, 165,18 g w temp. 90,55 °C, a 220,32 g w temp. 106,2 °C (tw.). Nieco rozpuszcza się w acetonie, bardzo mało w alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	ЦМТУ 4471-54 (Sojuzchimexport) cz.	B. D. H. (pure)
Zawartość $CsNO_3$ min., %	99,0	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)	0,003	0,002
2) siarczany (SO_4)	0,02	0,02
3) azotyny (NO_2)	0,0002	
4) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,002
5) żelazo (Fe)	0,0002	0,002
6) wapń (Ca)	0,005	0,1 (Mg)
7) magnez (Mg)	0,003	
8) sód (Na)	0,005	1,0 (Rb)
9) potas (K)	0,1	

Otrzymywanie

Czysty $CsNO_3$ otrzymuje się[1] z Cs_2CO_3 i czystego HNO_3, nie zawierającego chlorków (p. otrzymywanie $RbNO_3$).

Bardzo czysty $CsNO_3$ otrzymuje się[2] przez 4-krotne rozpuszczanie i odparowywanie CsCl (otrzymanego z $CsJCl_2$ p. str. 200) z HNO_3, a następnie przez przekrystalizowanie z wody o dużej czystości, stosowanej do oznaczania przewodnictwa elektrycznego.

Cezowy azydek

CsN_3

Cesium azoicum — Азид цезия — Caesium (cesium) azide — Cäsiumazid

C. cz. 174,93

Własności

Żółtawa lub biała masa krystaliczna, topniejąca w temp. 326 °C (w próżni). Rozkłada się w temp. 390 °C (w rurze kwarcowej). Uderzona nie eksploduje. W 100 g wody rozpuszcza się 224,2 g substancji w temp. 0 °C, a 307,4 g w temp. 16 °C. W 100 g bezw. alkoholu rozpuszcza się 1,04 g substancji w temp. 16 °C. W eterze nie rozpuszcza się.

Otrzymywanie[3]

Z węglanu i HN_3. Do kolby (zamkniętej doszlifowanym korkiem), z jenajskiego szkła, daje się NaN_3 i obliczoną ilość 6-proc. H_2SO_4. Do szyjki

[1] F. M. Jaeger, B. Kampa: *Z. anorg. Chem.* **113**, 51 (1920).
[2] E. W. Washburn, D. A. Mac Innes: *Z. Elektrochem.* **17**, 503 (1911); *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1687 (1911).
[3] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 427.

kolby dolutowana jest długa rurka, którą HN_3 dostaje się do platynowej parownicy z roztworem Cs_2CO_3. Aby wszystek węglan uległ przemianie w azydek, stosuje się nadmiar HN_3. Roztwór azydku stęża się na łaźni wodnej do początku krystalizacji, po czym chłodzi przeszkadzając w krystalizacji, aby kryształy zawierały jak najmniej ługu pokrystalicznego. Wydzielone kryształy odsącza się w platynowym tyglu Goocha i przemywa małą ilością zimnej wody. Suszy się w suszarce w temp. 80 °C i przechowuje w eksykatorze nad P_2O_5.

Cezowy bromek

CsBr

Cesium bromatum — Бромистый цезий, бромид цезия — Caesium (cesium bromide) — Cäsiumbromid

C. cz. 212,81

Własności

Białe, regularne kryształy o gęstości 4,433 (25 °C) i tt. 636 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 81,8 g soli w temp. 0 °C, a 123,4 g w temp. 25 °C. Rozpuszcza się też w alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	B. D. H. (Cz.)	E. Merck (1961) ELH
Zawartość CsBr min., %	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) siarczany (SO_4)	0,01	0,001
2) chlorki (Cl)		0,02
3) bromiany (BrO_3) i bar po		0,001
4) żelazo (Fe)	0,002	$5 \cdot 10^{-6}$
5) metale ciężkie (Pb)	0,002	
6) ołów, kobalt, nikiel, cynk, glin, mangan po		$5 \cdot 10^{-6}$
7) miedź (Cu)		$2 \cdot 10^{-6}$
8) magnez (Mg)		$1 \cdot 10^{-4}$
9) metale ziem alkalicznych (Mg)	0,1	
10) metale alkaliczne (Rb)	1,0	
11) stront, wapń, sód i potas po		$5 \cdot 10^{-4}$
12) lit (Li)		$5 \cdot 10^{-5}$
13) rubid (Rb)		0,002

Otrzymywanie

Preparat nieznanego pochodzenia przeprowadza [1] się w Cs_2SO_4, następnie dodaje $Al_2(SO_4)_3$ i wydzielony ałun glinowo-cezowy kilka razy przekrystalizowuje. Następnie do rozpuszczonego we wrzącej wodzie ałunu dodaje się mały nadmiar $Ba(OH)_2$, osad odwirowuje się, roztwór nasyca CO_2, którego

[1] Gmelin, Nr systematyczny 24 (Rb), str. 171.

nadmiar usuwa się na drugi dzień przez ogrzewanie. Obojętny roztwór Cs_2CO_3 jeszcze raz wiruje się i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w małej ilości wody, odsącza resztę $BaCO_3$, roztwór zobojętnia HBr, stęża i wydzielone kryształy kilka razy przekrystalizowuje. Przechowuje się w eksykatorze nad P_2O_5.

Cezowy chlorek

CsCl

Cesium chloratum — Хлористый цезий, хлорид цезия — Caesium (cesium) chloride — Cäsiumchlorid

C. cz. 168,36

Własności

Biała, krystaliczna substancja isniejąca w 2 odmianach regularnych (kryształy typu CsCl w temp. 443 °C przechodzą w kryształy typu NaCl). Gęstość 3,983 (25 °C), tt. 645 °C, higroskopijna. W 100 g wody rozpuszcza się 162,29 g substancji w temp. 0,70 °C, 259,56 g w temp. 89,50 °C, a 289,98 g w temp. 119,4 °C (tw.). Nie rozpuszcza się w bezw. alkoholu i acetonie. Rozpuszcza się w alkoholu.

Wymagania techniczne

	B. D. H	E. Merck
Gatunek	AnalaR	LAB
Zawartość CsCl min., %	99,9	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w C_2H_5OH		
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,01
3) azotany (NO_3)	0,004	
4) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,0003 (Pb)
5) miedź (Cu)		0,0003
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,0003
7) glin (Al)	0,01	0,001
8) cynk (Zn)		0,0003
9) wapń (Ca)	0,01	
10) magnez (Mg)	0,025	0,0005
11) sód (Na)	0,02	0,02[1]
12) sole amonowe (NH_4)	0,004	0,003(N)

Otrzymywanie

1) Można otrzymywać w podobny sposób jak CsBr z tym, że do zobojętniania Cs_2CO_3 używa się HCl (zamiast HBr).

[1] Oprócz tego: litu (Li) do 0,00004%, potasu (K) do 0,005% i rubidu (Rb) do 0,05%.

2) CsCl można oczyścić przeprowadzając w $CsJCl_2$ (którego rozpuszczalność jest 8—10 razy mniejsza niż $RbJCl_2$) [1]. W tym celu roztwór CsCl zadaje się nadmiarem wody królewskiej i dodaje jodu nieco więcej niż to wynika z obliczenia. Gdy jod rozpuści się i jego barwa zniknie, roztwór powoli chłodzi się. Wydzielają się igiełkowate kryształy $CsJCl_2$ pomarańczowej barwy. Przekrystalizowuje się je z 8 n HCl i suszy najpierw w temp. pokojowej, a w końcu w temp. 70—80 °C. Rozkłada się je w porcelanowym tyglu w piecu elektrycznym w temp. 90—100 °C. Otrzymany biały, porowaty CsCl uwalnia się od resztek jodu przez strącanie gazowym HCl z możliwie stężonego, wodnego roztworu, a kryształy przemywa małą ilością stęż. HCl.

3) Otrzymywanie CsCl z karnalitu, patrz odsyłacz [2].

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość CsCl. 0,5 g stopionej próbki rozpuszcza się w 100 ml wody, zakwasza 5 ml 5 n HNO_3, a następnie, mieszając, powoli dodaje się 0,25 m $AgNO_3$ w małym nadmiarze (ok. 15 ml). Ciecz ogrzewa się do wrzenia, chłodzi w ciemności, sączy przez tygiel Goocha, osad przemywa wodą zawierającą nieco NHO_3, suszy w temp. 130 °C i waży. Masa AgCl · 1,1747 = masa CsCl.

Wynik powinien mieścić się w granicach 99,9—100,1%.

2. Roztwór w H_2O. Roztwór 5 g preparatu w 100 ml wody powinien być klarowny, bezbarwny i obojętny względem lakmusu.

3. Roztwór w alkoholu. Roztwór 0,5 g preparatu w 50 ml alkoholu powinien być klarowny, bezbarwny i wolny od substancji nierozp.

4. Siarczany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie może być osadu, ani zmętnienia.

5. Azotany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

6. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5n HCl, 1 kroplę 0,1n $KMnO_4$ i miesza, postępując dalej jak przy badaniu H_3BO_3 (str. 177).

7. Metale ciężkie. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka sekund. Nie ma zmętnienia, a zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od pojawiającego się po przepuszczeniu H_2S przez kilka sekund przez 11 ml roztworu zawierającego 0,01 mg Pb^{2+}, 1 ml 5 n CH_3COOH, 2 ml 5 n NH_4OH i 0,01 mg Fe^{3+}.

8. Glin. 0,5 g CsCl rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 1 g NH_4CH_3COO, 5 ml 5 n CH_3COOH i 1 ml 0,1-proc. roztworu aluminonu. Po upływie 5 min dodaje się 10 ml roztworu $(NH_4)_2CO_3$ [3]. Różowe zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,05 mg Al^{3+}.

9. Wapń. 0,5 g CsCl rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n NH_4OH i 1 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. Po upływie 2 godz nie powinien pojawić się osad ani zmętnienie.

10. Magnez. 0,5 g CsCl rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i 5 ml 1 m $(NH_4)_2HPO_4$. Po 2 godz nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

11. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

---

[1] R. West i R. P. Anderson, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 9; Gmelin, Nr systematyczny **25** (Cs), str. 140.

[2] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 840.

[3] 20 g $(NH_4)_2CO_3$ i 25 ml 5 n amoniaku uzupełnia się wodą do 100 ml.

12. Amon. 0,25 g CsCl rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg NH_4^+.

Cezowy chromian

Cs_2CrO_4

Cesium chromicum— Хромовокислый цезий — Caesium (cesium) chromate — Cäsiumchromat

C. cz. 381,80

Własności

Żółte kryształy o gęstości 4,237. W 100 g wody rozpuszcza się 71,35 g soli w temp. 13 °C, a 88,66 g w temp. 30 °C.

Otrzymywanie [1]

Do ciepłego roztworu $Cs_2Cr_2O_7$ dodaje się $Ba(OH)_2$ w małym nadmiarze

$$Cs_2Cr_2O_7 + Ba(OH)_2 = BaCrO_4 + Cs_2CrO_4 + H_2O$$

Osad $BaCrO_4$ odsącza się, a przesącz odparowuje do początku krystalizacji.

Cezowy dwuchromian

$Cs_2Cr_2O_7$

Cesium bichromicum — Двухромовокислый цезий, бихромат цезия — Caesium (cesium) bichromate — Cäsiumbichromat, (Cäsiumdichromat)

C. cz. 481,80

Własności

Pomarańczowoczerwone kryształy, trudno rozp. w wodzie zimnej, łatwo w gorącej.

Wymagania techniczne wg ЦМТУ 4482-54 dla gatunku cz.

Zawartość $Cs_2Cr_2O_7$ min, %	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) siarczany (SO_4)	0,05
2) chlorki (Cl)	0,002
3) metale ciężkie (Pb)	0,01
4) potas (K)	0,1
5) sód (Na)	0,01

[1] J. H. Boer, J. Bross i H. Emmens, Z. *anorg. Chem.* **191**, 113 (1930).

Otrzymywanie [1]

Miesza się ze sobą ciepłe roztwory $(NH_4)_2Cr_2O_7$ i CsCl. Po ochłodzeniu wydzielają się pomarańczowoczerwone kryształy $Cs_2Cr_2O_7$ zawierające ok. 5% $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Produkt słabo praży się w celu rozłożenia soli amonowej i przekrystalizowuje.

Cezowy jodek

CsJ

Cesium jodatum — Иодистый цезий, иодид цезия — Caesium (cesium) iodide — Cäsiumjodid

C. cz. 259,81

Własności

Biała, rozpływająca się masa krystaliczna o gęstości 4,51 (25 °C). Tt. 621 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 85,5 g CsJ w temp. 25 °C. Rozpuszcza się w alkoholu. Przechowuje się w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Wymagania techniczne

	B. D. H.	ЦМТУ 4481-54 Sojuzchimexport	E. Merck
Gatunek	(Cz.)	Cz.	LAB
Zawartość CsJ min., %	99	99	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) siarczany (SO_4)	0,01	0,01	0,01
2) chlorki (Cl)		0,05	
3) jodany (JO_3)		0,02	
4) tiosiarczany (S_2O_3)			0,0025
5) azot ogólny (N)			0,003
6) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,002	po 0,0003 Pb i Cu
7) żelazo (Fe)	0,002	0,0001	0,0003
8) metale ziem alkalicznych	0,1 (Mg)	po 0,003 Ca i Mg	0,001 Ca, 0,0005 Mg i 0,011 Ba
9) inne metale alkaliczne	1,0 (Rb)	0,1 K i 0,02 Na	0,008 Na, 0,002 K, 0,003 Rb i $4 \cdot 10^{-5}$ Li
10) inne metale			0,001 Al i $3 \cdot 10^{-4}$ Zn

Otrzymywanie

1) Otrzymuje się podobnie jak CsBr z tym, że do zobojętniania Cs_2CO_3 bierze się HJ.

2) CsCl silnie ogrzewając [2] z H_2SO_4 w platynowej parownicy przeprowadza się w siarczan, do którego dodaje się obliczoną ilość świeżo przekrystalizowanego $BaJ_2 \cdot 7^1/_2 H_2O$. Po stężeniu przesączu przez odparowywanie otrzymuje się kryształy, które po przekrystalizowaniu z wody suszy się najpierw łagodnie, potem w temp. 200 °C i rozciera.

[1] J. H. De Boer, J. Bross i H. Emmens: *Z. anorg. Chem.* **191**, 113 (1930).
[2] N. S. Grace: *J. Physik. Chem.* **37**, 350 (1933).

Cezowy siarczan

Cs_2SO_4

Cesium sulfuricum — Сернокислый цезий, сульфат цезия — Caesium (cesium) sulphate (sulfate) — Cäsiumsulfat

C. cz. 361,87

Własności

Bezbarwna lub biała substancja krystaliczna o gęstości 4,24 (20 °C). Tt. 1019 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 167,55 g Cs_2SO_4 w temp. 0,70 °C, a 224,50 g w temp. 108,6 °C (tw.) [1]. W alkoholu nie rozpuszcza się.

Wymagania techniczne

Gatunek	B. D. H. (Cz.)	E. Merck LAB
Zawartość Cs_2SO_4 min., %	99	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)	0,01	0,002
2) metale ciężkie (Pb)	0,002	po 0,0003 Pb i Cu
3) żelazo (Fe)	0,002	0,0003
4) metale ziem alkalicznych (Mg)	0,1	0,001 Ca i 0,0005 Mg
5) inne metale alkaliczne (Rb)	1,0	po 0,002 Na i K, 0,02 Rb i $4 \cdot 10^{-5}$ Li
6) inne metale		0,0003 Zn i 0,001 Al
7) azot całkowity (N)		0,001

Otrzymywanie

Roztwór CsCl odparowuje się [2] z H_2SO_4 w małym nadmiarze, pozostałość silnie ogrzewa w platynowym naczyniu, uwalniając w ten sposób od chlorków, po czym po rozpuszczeniu w wodzie zobojętnia się za pomocą $Ba(OH)_2$ w obecności fenoloftaleiny. Przesącz odparowuje się do sucha.

Zamiast CsCl można użyć Cs_2CO_3.

Cezowy węglan

Cs_2CO_3

Cesium carbonicum — Углекислый цезий, карбонат цезия — Caesium (cesium) carbonate — Cäsiumcarbonat

C. cz. 325,82

Własności

Białe, rozpływające się kryształy, rozkładające się po ogrzaniu (w próżni rozkład zaczyna się w temp. ok. 600 °C). W 100 g wody rozpuszcza się 236 g Cs_2CO_3 w temp. 20 °C. W 100 g bezw. alkoholu rozpuszcza się 11,1 g w temp. 19 °C. Rozpuszcza się także w eterze.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 144.
[2] W. H. Foote i F. L. Haigh: *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 467 (1911).

Wymagania techniczne

Gatunek	B.D.H. (Cz[1])	E. Merck LAB
Zawartość Cs_2CO_3 min., %	97[1]	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) siarczany (SO_4)	0,01	0,01
2) metale ciężkie (Pb)	0,002	po 0,0003 Pb i Cu
3) żelazo (Fe)	0,002	0,0003
4) metale ziem alkalicznych (Mg)	0,1	0,0005
5) inne metale alkaliczne (Rb)	1,0	po 0,01 Na i K, 0,02 Rb i 0,00004 Li
6) chlorki (Cl)		0,002
7) azot całkowity (N)		0,003
8) inne metale		0,001 Al i 0,0003 Zn

Otrzymywanie

1) Czysty CsCl z nadmiarem HNO_3 przeprowadza się[2] w azotan. Po usunięciu Cl zadaje się w platynowej parownicy 4-krotną ilością krystalicznego $H_2C_2O_4$ i przez prażenie przeprowadza w węglan.

2) Przez przekrystalizowanie Cs_2CO_3 ze stęż. wrzącego alkoholu otrzymuje się węglan uwodniony ($3\,Cs_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$). Przez ogrzewanie tego preparatu w strumieniu H_2 lub suchego powietrza w temp. 98 °C uzyskuje się sól bezwodną.

Chlor

Cl_2

Chlorum — Χλωρ — Chlorine — Chlor

C. cz. 70,906 ± 0,002

Własności

Zielonawożółty gaz o duszącym zapachu. Tt. —101,0 °C, tw. —34,6 °C, temp. kryt. 144 °C. Gęstość ciekłego Cl_2 w temp. wrzenia wynosi 1,557 g/ml[3]. Z 1 kg ciekłego chloru otrzymuje się ok. 310 l gazu (w warunkach normalnych). Dostarcza się go w butlach stalowych, w których prężność pary Cl_2 nad ciekłym Cl_2 w temp. 20 °C wynosi 6,57 Atm. Chlor jest pierwiastkiem bardzo aktywnym, szczególnie wilgotny. Łączy się bezpośrednio z wszystkimi pierwiastkami, z wyjątkiem gazów szlachetnych, węgla, fluoru, tlenu i azotu. Wiele sproszkowanych metali i niemetali pali się w atmosferze chloru. Zmieszany z H_2 wybucha na świetle słonecznym.

W wodzie rozpuszcza się tworząc wodę chlorową: w 1 obj. wody rozpuszcza[4] 4,61 obj. Cl_2 w temp. 0 °C. Z roztworu tego po oziębieniu wydzielają się kryształy $Cl_2 \cdot 6H_2O$. Ze względu na dość znaczną rozpuszczalność Cl_2 w zimnej wodzie, zbiera się go nie nad wodą, lecz nad nasyconym roztworem NaCl, stężonym H_2SO_4 lub nad gorącą wodą.

[1] $Cs_2CO_3 \cdot 2H_2O$.
[2] R. Suhrmann i K. Clusius: Z. *anorg. Chem.* **152**, 52 (1926).
[3] Gęstość Cl_2 w temp. wyższych od 0 °C p. Poradnik, str. 161.
[4] Poradnik, str. 217.

Działa silnie drażniąco na skórę, oczy i drogi oddechowe. Już w stężeniu 1 obj. na 10^6 obj. powietrza powoduje zapalenie spojówek oczu. Większe stężenia są już niebezpieczne dla zdrowia.

Wymagania techniczne

Butla stalowa do przechowywania Cl_2 powinna być wg PN-M-69210 koloru khaki z zielonym paskiem.

Chlor, otrzymany przez elektrolizę wodnych roztworów chlorków i następnie skroplony przez sprężenie, powinien wg PN-56/C-84036 zawierać co najmniej 99,5% Cl_2 (objętościowo), wody zaś najwyżej 0,06% wag. Identyczne są wymagania wg GOST 6718-53.

Zawartość Cl_2 oznacza się przez zmierzenie objętości gazu nie pochłoniętego przez Hg, a wilgoć przez pochłanianie jej przez stęż. H_2SO_4 [1].

Otrzymywanie

1) Przez elektrolizę [2] roztworu NaCl nasyconego chlorowodorem otrzymuje się b. czysty Cl_2, zawierający ok. 0,01% O_2.

2) Z MnO_2 i stęż. HCl

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

Na strącony MnO_2 lub handlowy produkt działa się [3] stężonym i pozbawionym powietrza HCl (1,16) wlewając go kroplami. Szybkość wywiązywania się Cl_2 można regulować przez ogrzewanie.

Można też mieszaninę MnO_2 i HCl (np. 100 g techn. MnO_2 i 500 ml HCl o gęstości 1,19) ogrzewać najpierw ostrożnie, a następnie coraz silniej. Otrzymany chlor, zawierający nieco O_2 i HCl, oczyszcza się, jak podano w „Oczyszczanie Cl_2".

Aparaty do stałego wywiązywania Cl_2 opisują Vanino [3] i Kariakin [4].

3) Z $KMnO_4$ i stęż. HCl

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$$

Chlor wywiązuje się [3] [4] w aparacie przedstawionym na rys. 9, pozwalającym otrzymywać równomierny strumień chloru. Pipeta *4* służy do regulowania ciśnienia Cl_2 (przez głębsze lub płytsze zanurzanie jej w naczyniu *3*). Gdy np. na 10 g czystego $KMnO_4$ spłynie kroplami 60—65 ml HCl (1,17), otrzyma się 11,2 g Cl_2. Reakcja biegnie początkowo na zimno (dlatego kolbę *2* wstawia się do zlewki *1* z zimną wodą), później jednak trzeba kolbę *2* podgrzewać mikropalnikiem. Otrzymany Cl_2 zawiera HCl. Co do zawartości O_2 i tlenków chloru zdania są sprzeczne [5]. Od HCl uwalnia się Cl_2 przepuszczając go przez stężony roztwór $KMnO_4$, a następnie przez H_2SO_4 (1,84) i ponad P_2O_5 (p. oczyszczanie!).

4) Z $K_2Cr_2O_7$ i stęż. HCl

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 3\,Cl_2 + 7\,H_2O$$

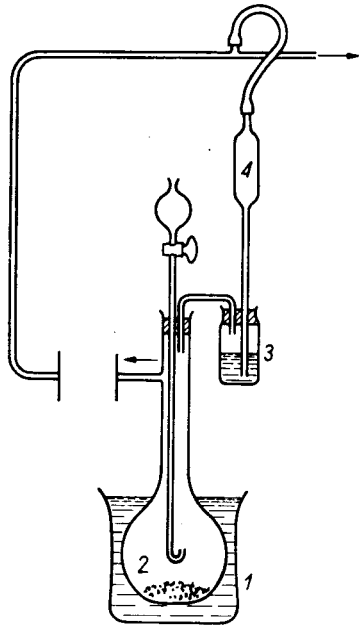
[1] Szczegóły p. PN-56/C-84036 oraz Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t. II, Analiza gazów, str. 319. PWT. Warszawa 1956.
[2] M. Bodenstein: *Z. Elektrochem.* **22**, 204 (1916).
[3] Vanino, t. I, str. 31.
[4] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 250; Kariakin i Angiełow, str. 551.
[5] Gmelin, Nr systematyczny 6, str. 7.

Z 100 g sproszkowanego $K_2Cr_2O_7$ i 600 ml HCl (1,12) przy ogrzewaniu małym płomieniem otrzymuje [1] się w ciągu 7—8 godz równomierny strumień Cl_2. Otrzymany Cl_2 obok HCl zawiera ok. 0,1% O_2.

5) Z wapna chlorowanego i HCl

$$CaOCl_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

Do wywiązywania Cl_2 stosuje się aparat Kippa, w którego części środkowej umieszcza się kostki lub kulki wapna chlorowanego. Formuje się je



Rys. 9. Aparat do wywiązywania Cl_2 (*L. Vanino*, t. I, str. 35, rys. 17)

z wapna chlorowanego zmieszanego z 1/4 częścią wapna palonego i niewielką ilością wody. Można też zwilżone wapno chlorowane silnie sprasować na płaski placek, który potem kraje się na kostki. Stęż HCl rozcieńcza się wodą (3 : 1 albo 2 : 1). Otrzymany Cl_2 zawiera jako zanieczyszczenia: CO_2, tlenki chloru, HCl i powietrze.

6) Katalitycznie z wapna chlorowanego [2]

$$CaOCl_2 = CaO + Cl_2$$

Katalizator przyrządza się rozpuszczając 0,2 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ i 0,2 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ w 2—3 ml wody oraz mieszając ten roztwór z 1 g świeżego wapna chlorowanego. Gdy ustanie reakcja, masę suszy się i rozciera na proszek.

Otrzymany katalizator miesza się z 25 g suchego wapna chlorowanego, mieszaninę umieszcza w kulistej kolbie i ogrzewa do temp. 60 °C. Gdy Cl_2 zacznie się wydzielać, przestaje się ogrzewać, a ponawia się ogrzewanie

[1] Kariakin i Angiełow, str. 552; Vanino, t. I, str. 31. Gmelin, Nr systematyczny 6, str. 7. A. A. Jakowkin: *Z. Physik. Chem.* **29**, 619 (1899).

[2] Kariakin i Angiełow, str. 554.

wówczas, gdy ustaje wydzielanie się Cl_2. Otrzymuje się 2—2,2 g Cl_2 z domieszką O_2.

7) Małe ilości zupełnie jednak czystego [1] Cl_2 otrzymuje się przez termiczny rozkład $AuCl_3$.

Oczyszczanie Cl_2

1) Handlowy Cl_2 oczyszcza się [2] przepuszczając go przez 2 płuczki ze stęż. H_2SO_4, rurkę lub wieżę z CaO (dla związania HCl), rurkę z P_2O_5 (który jednak nie może zawierać niższych tlenków fosforu, gdyż wtedy tworzą się lotne związki fosforu z chlorem) i w końcu skrapla chłodząc mieszaniną acetonu i stałego CO_2.

Skroplony Cl_2 kilka razy odparowuje się i skrapla, stale przy tym usuwając gazy nie skraplające się w tych warunkach (O_2). W końcu poddaje się Cl_2 destylacji frakcyjnej.

2) Inne sposoby uwalniania Cl_2 od O_2. a) Przepuszcza się Cl_2 przez kwarcową rurkę wypełnioną węglem drzewnym i ogrzaną do czerwonego żaru [3].

b) Przepuszcza się [4] przez dobę bardzo czysty H_2 przez skroplony Cl_2 w temp. —78 °C.

3) Usuwanie tlenków chloru. Obecność ich w Cl_2 poznaje się po żółtym zabarwieniu stęż. H_2SO_4, do którego wprowadzono badany Cl_2. Aby je rozłożyć, przepuszcza się Cl_2 przez rurę z trudno topliwego szkła, długości 30 cm, wypełnioną azbestem i ogrzaną do czerwonego żaru.

Badanie czystości wody chlorowanej (wg E. Mercka) [5]
(Aqua chlorata — Хлорная вода — Chlorine water — Chlorwasser)

1. Zawartość Cl_2. Do 25 g wody chlorowej wlewa się roztwór 1 g KJ w 25 ml wody i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi (przy końcu miareczkowania). 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ = 0,003545 g Cl.

2. Substancje nielotne. Po odparowaniu 40 g wody chlorowej na łaźni wodnej i wysuszeniu w temp. 105 °C do stałego ciężaru nie powinno pozostać więcej niż 1 mg osadu.

Chloroplatynowy kwas

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

(Kwas sześciochloroplatynowy (IV))

Acidum chloroplatinicum (platinum chloratum) — Платино (IV)-хлористоводородная lub *гексахлороплатиновая кислота — Chloroplatinic acid, acid platinic chloride — Hexachloroplatin (IV)-säure, Platinchlorwasserstoffsäure*

C. cz. 517,92

Własności

Brunatnawożółte, silnie higroskopijne kryształy. Czerwonawe zabarwienie świadczy o obecności irydu. Gęstość 2,431. Tt. 60 °C. Rozpuszczają się w wo-

[1] W. Fischer i W. Biltz: Z. *anorg. Chem.* 176, 86 (1928).
[2] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 250.
[3] O. Honigschmidt i K. Wintersberger: Z. *anorg. Chem.* 219, 166 (1934).
[4] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 250.
[5] Każda dłużej przechowywana woda chlorowa zawiera HCl.

dzie, alkoholu i eterze. Przechowywane nad stęż. H_2SO_4 tracą część swojej wody krystalizacyjnej. Ogrzewane już w temp. 110 °C zaczynają się częściowo rozkładać z wydzielaniem Cl_2, H_2O i $PtCl_2$. Powyżej 150 °C zaczyna się rozkład z wydzieleniem Pt. Po wyprażeniu pozostaje gąbczasta platyna. Należy chronić przed światłem i przechowywać w naczyniu szczelnie zamkniętym. Gęstość (d^{20}) roztworów wodnych w zależności od stężenia (wg Pregla) w % wag. $PtCl_4$ jest następująca:

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
1	1,009								
2	1,018	12	1,119	22	1,242	32	1,395	42	1,591
4	1,036	14	1,141	24	1,270	34	1,431	44	1,641
6	1,056	16	1,165	26	1,300	36	1,469	46	1,688
8	1,076	18	1,188	28	1,330	38	1,506	48	1,736
10	1,097	20	1,214	30	1,362	40	1,546	50	1,785

Wymagania techniczne

	TWT/FOCh/Odcz/8/59[1]	BTY MXП 2326-50	Baker	Rosin
Gatunek	Cz.		An. reag.	
Zawartość Pt min., %	0,4762 · a + 0,1 %[2]	37—38	37,50	37
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) metale rozp. w HNO_3 i sole alkaliczne	0,1	0,25	0,05[3]	0,20
2) azot całkowity (N)	0,02	wg przep.[4]		wg przep.
3) siarczany (SO_4)				0,005
Rozpuszczalność w alkoholu			wg przep.	wg przep.
Rozpuszczalność w H_2O		wg przep.[5]		wg przep.
Przydatność do oznaczania K			wg przep.	

Otrzymywanie

Platynę rozpuszcza się[6] w wodzie królewskiej[7], ogrzewając na łaźni wodnej *pod wyciągiem*. Roztwór odparowuje się, dodając na przemian wodę i HCl, do konsystencji syropu, po czym chłodzi, dodaje alkoholu (pół obj. roztworu) i wlewa nasycony roztwór NH_4Cl (cz.), aż przestanie strącać się żółty osad $(NH_4)_2PtCl_6$.

Osad odsącza się, przemywa 30-proc. NH_4Cl, wyciska, suszy w temp. 100—110 °C i praży w piecu muflowym w temp. 800 °C. Następuje rozkład soli do Pt. Gąbczastą platynę znowu rozpuszcza się w wodzie królewskiej, roztwór sączy i odparowuje, nasycając go przy końcu odparowywania chlo-

[1] Zgodna z ZN-61/MPCh/N-952. Odnosi się do roztworu.
[2] a oznacza żądaną przez odbiorcę procentową zawartość preparatu w roztworze.
[3] Metale alkaliczne i inne (siarczany).
[4] Azotany: kroplę 10-proc. roztworu preparatu umieszcza się na płytce szklanej obok kropli roztworu dwufenyloaminy w H_2SO_4. W miejscu zetknięcia się nie powinno się pojawić niebieskie zabarwienie.
[5] 1 g preparatu powinien rozpuścić się całkowicie w 10 ml wody. Roztwór może być lekko mętny.
[6] Kariakin i Angiełow, str. 271.
[7] 3 obj. HCl (1,19; cz.) i obj. HNO_3 (1,4; cz.).

rem. W czasie odparowywania sprawdza się, czy wzięta próbka roztworu nie krzepnie przy oziębianiu. Jeśli to nastąpi, przerywa się odparowywanie i roztwór chłodzi do temp. pokojowej stale przy tym mieszając. Krystaliczną masę przenosi się do słoika szczelnie zamykanego.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Pt. 0,5 preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody. Jeśli jest osad, sączy się, dobrze przemywa wodą i przesącz z wodami odparowuje do objętości ok. 10 ml. Dodaje się 10 ml nasyconego roztworu NH_4Cl i przykrywa. Na drugi dzień sączy się, osad przemywa 20 ml nasyconego roztworu NH_4Cl, suszy, ostrożnie praży i waży. Otrzymany osad jest to Pt zawarta w badanej próbce.

2. Rozpuszczalność w wodzie i alkoholu. 1 g preparatu powinien całkowicie rozpuszczać się w 10 ml wody (zachować do próby 3) lub w 10 ml alkoholu.

3. Siarczany. Do wodnego roztworu z próby 2 dodaje się 10 ml wody i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. W ciągu godziny nie powinien pojawić się ani osad, ani zmętnienie.

4. Azotany. 2 ml 10-proc. roztworu preparatu miesza się z 2 ml H_2SO_4 i na ten roztwór ostrożnie nalewa warstwę 2 ml 10-proc. $FeSO_4$. Na granicy obu cieczy nie powinno pojawić się czerwonawobrunatne zabarwienie.

5. Metale rozp. w HNO_3 i sole alkaliczne. Praży się 1 g preparatu i pozostałość wytrawia przez 15 min 15 ml 20-proc. HNO_3 na łaźni wodnej. Sączy się, przesącz odparowuje i praży. Pozostałości nie powinno być więcej niż 2,0 mg.

Chlorosulfonowy kwas

HSO_3Cl

Acidum chlorosulfonicum — Хлорсульфоновая кислота — Chlorosulfonic acid — Chlorsulfonsäure, Monochlorschwefelsäure

C. cz. 116,52

Własności

Bezbarwna, silnie żrąca i powodująca poważne poparzenia ciecz, dymiąca na powietrzu, o przenikliwym zapachu, gęstości 1,79 (20 °C), tt. — 80 °C i tw. 152 °C (74—75 °C pod ciśn. 19 mm Hg). $n_D^{14} = 1{,}437$. Z wodą gwałtownie reaguje tworząc HCl i H_2SO_4.

Wymagania techniczne

	WWT/POChTow/24/63	TY HKXП/385-41	B.D.H.
Gatunek	Cz.		(Cz.)
Zawartość HSO_3Cl min., %	99,5 (acydym.) 95,0 (argentom.)	nie normuje się, lecz podaje na etykietce	99,5(acydym). 95(argentom.)
d_4^{20}			1,75
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) SO_3, HCl, H_2SO_4		4	
2) substancje nielotne	0,01		
3) SO_2		wg przep.	
4) chlorki siarki		wg przep.	
5) żelazo (Fe)	0,0005		0,0005

Otrzymywanie [1]

Reakcję przeprowadza się w kulistej kolbie zamkniętej korkiem gumowym z 3 otworami. W jednym otworze znajduje się rurka szklana sięgająca do dna kolby i służąca do wprowadzania gazowego HCl. W drugim otworze umieszcza się termometr, a w trzecim rurkę połączoną z chłodnicą. Do kolby wlewa się dymiący kwas siarkowy (oleum) o zawartości 38—42% SO_3, ustawia kolbę tak, aby kondensat ściekał z chłodnicy z powrotem do kolby, i wprowadza gazowy, suchy HCl (w temp. pokojowej). Gdy HCl nie ulega już absorpcji, ustawia się chłodnicę normalnie i oddestylowuje w strumieniu HCl kwas chlorosulfonowy do odbieralnika, zbierając frakcję wrzącą w granicach 145 do 160 °C. Destylat ponownie destyluje się w aparaturze całkowicie szklanej (na szlify), jeśli się ma otrzymać produkt trwale bezbarwny. Środkowa frakcja powinna wrzeć w granicach 151—152 °C. Zawiera ona nieco SO_3, HCl, SO_2, Cl_2, H_2SO_4 i SO_2Cl_2. W celu oczyszczenia poddaje się frakcyjnej krystalizacji.

Chlorowy kwas

$HClO_3$

Acidum chloricum — Хлорноватая кислота — Chloric acid — Chlorsäure

C. cz. 84,46

Własności

Istnieje tylko w roztworze. Roztwory $HClO_3$ są bezbarwne. Przechowując w temp. pokojowej w eksykatorze próżniowym nad stęż. H_2SO_4 można je stężać do 40% (1,282 w temp. 20 °C) bez rozkładu. Przy dalszym stężaniu stopniowo rozkładają się z wydzieleniem Cl_2 i O_2. Gdy jednak stężenie osiągnie 51,86% następuje *gwałtowny rozkład* $HClO_3$. Czyste roztwory można ogrzewać do temp. 95 °C, podczas gdy zanieczyszczone rozkładają się już w temp. 40 °C. $HClO_3$ nie rozkłada się na świetle. Jest mocnym kwasem, jak HCl czy HNO_3. Silnie drażni skórę i błony śluzowe [2].

Otrzymywanie

1) Z $Ba(ClO_3)_2$ i H_2SO_4. 322 g $Ba(ClO_3)_2$ rozpuszcza się [3] w 500 ml wrzącej wody i mieszając dodaje gorącą mieszaninę złożoną z 53,3 ml H_2SO_4 (1,84) i 53,3 ml wody. Kwas siarkowy wlewa się małymi porcjami w celu uniknięcia tworzenia się $HClO_4$. Należy pamiętać o tym, aby w roztworze pozostał mały nadmiar $Ba(ClO_3)_2$. Po godzinnym odstaniu dekantuje się 2/3 klarownej cieczy znad osadu, a resztę cieczy sączy przez lejek Büchnera. Ciecz przesączoną dołącza się do zdekantowanej. Otrzymuje się 660 ml ok. 22-proc. $HClO_3$, który można dalej stężać w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4.

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 349; Kariakin i Angiełow, str. 305.
[2] Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 131.
[3] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 285.

2) Z $NaClO_3$ działaniem wymieniacza jonowego [1] np. typu wofatytu KS. Wymieniacz jonowy zastępuje jon sodowy jonem wodorowym. W ten sposób można otrzymać ok. 10-proc. $HClO_3$.

Chlorozłotowy kwas

$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$

(Kwas czterochlorozłotowy)

Aurum chloratum flavum (lub acidum) — Золотохлористоводородная (метрахлорозолотая) кислота — Chlorauric acid — Goldchlorwasserstoffsäure, Tetrachlorogold (III)-säure

C. cz. 411,85

Własności

Jasnożółte, silnie higroskopijne i rozpływające się na powietrzu kryształy o gęstości ok. 3,9. Wrażliwe na światło słoneczne. Ogrzewane rozkładają się na H_2O, Cl_2, HCl i gąbczaste Au. W wodzie dobrze rozp. Rozcieńczone roztwory hydrolizują (np. $AuCl_4^- + H_2O = AuCl_3 \cdot OH^- + H^+ + Cl^-$). Skóra zwilżona roztworem $HAuCl_4$ barwi się na świetle na kolor purpurowoczerwony wskutek tworzenia się złota koloidalnego.

Substancja ta rozpuszcza się w alkoholu (z którego krystalizuje bezw. $HAuCl_4$) i eterze. Z roztworów wodnych, zakwaszonych HCl, już przez 3-krotne wytrząsanie z eterem można wyekstrahować 99,95% Au.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-61/MPCh/N-954 [2]		TY MXП 2129-50	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	
Zawartość Au, min., %	48,0	47,85	47,85	48
Zawartość Cl, %			33,8—35,1	
Rozpuszczalność w mieszaninie C_2H_5OH i $(C_2H_5)_2O$	wg przep.		wg przep. [3]	wg przep.
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) azotany (NO_3)	0,05	0,1		0,05
2) metale alkaliczne i inne (siarczany),	0,2	0,4	0,4	0,20

Otrzymywanie

9,6 g b. czystego Au, w postaci blachy, rozpuszcza się [4] w mieszaninie złożonej z 32 HCl (1,19; ch. cz.), 6,5 ml HNO_3 (1,4; ch. cz.) i 32 ml wody.

[1] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 285.
[2] Roztwory $HAuCl_4$ p. ZN-61/MPCh/N-953.
[3] 0,5 g preparatu powinno się całkowicie rozpuścić w 15 ml mieszaniny alkoholu i eteru (1 obj. : 1 obj.); może pojawić się lekkie zmętnienie.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 248.

Roztwór odparowuje się do konsystencji syropu, dodaje 2—3 krople stęż. HCl i znowu odparowuje. Czynności dodawania HCl i odparowywania powtarza się 3—4 razy, po czym przez ciecz przepuszcza się powolny strumień Cl_2 do początku krystalizacji. Ciecz chłodzi się, stale przy tym mieszając. Proszek $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ suszy się w eksykatorze nad H_2SO_4. Uzyskuje się 19 g preparatu o czystości odczynnika chemicznego.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Au. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody w wysokiej zlewce. Do roztworu dodaje się roztwór 2 g kwasu szczawiowego w 20 ml gorącej wody i zaraz przykrywa zlewkę. Gdy ustanie reakcja, zmywa się szkiełko zegarkowe i ściany zlewki wodą, a roztwór odparowuje na łaźni wodnej do objętości 10 ml. Osad Au odsącza się, przemywa gorącą wodą i praży. $2\ AuCl_3 + 3\ H_2C_2O_4 = 2\ Au + 6\ HCl + 6\ CO_2$.

2. Rozpuszczalność w mieszaninie alkoholu i eteru. 0,5 g preparatu powinno rozpuścić się całkowicie i klarownie w 15 ml mieszaniny alkoholu i eteru (1 obj.: 1 obj.). Roztwór zachowuje się do próby 4.

3. Azotany. Rozpuszcza się 0,1 g preparatu w 5 ml wody, dodaje 0,5 g węglanu sodowego, odparowuje do sucha i krótko praży. Po ochłodzeniu osad ługuje się 10 ml wody i sączy. Do 5 ml przesączu dodaje się kroplami H_2SO_4, aż ustanie pienienie się, potem 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i 5 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 30 sek.

4. Metale alkaliczne i inne. Roztwór z próby 2 odparowuje się do sucha. Do osadu dodaje się 5 ml wody i ostrożnie roztwór 1 g $(NH_4)_2C_2O_4$ w 15 ml ciepłej wody. Gdy ustanie reakcja, roztwór odparowuje się i osad słabo praży. Pozostałość ogrzewa się z 5 ml HNO_3 (1 : 2) w ciągu 15 min na łaźni wodnej, dodaje 10 ml gorącej wody i sączy. Przesącz odparowuje się i krótko praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

Chloru dwutlenek

ClO_2

Chlorum bioxydatum — Двуокись хлора — Chlorine dioxide — Chlordioxyd

C. cz. 67,45

Własności

Pomarańczowoczerwony gaz, który skrapla się w temp. 11 °C (pod ciśn. 1 Atm), a zestala w temp. —59 °C tworząc kryształy barwy żółtawoczerwonej. Zapach jego przypomnia zapach Cl_2 i HNO_3, a bardzo rozcieńczony — ozonu. Jest silnym utleniaczem. *Eksploduje* przy zetknięciu z substancjami org. i dlatego w aparaturze, w której stosuje się ClO_2, nie wolno używać smaru do kurków, lecz H_3PO_4. Nie należy także używać węży gumowych. *Przy stężeniu powyżej 10% łatwo eksploduje* od iskry elektrycznej, światła słonecznego [1] lub nagłego ogrzania do temp. 100 °C. Eksploduje także przy wstrząsaniu z Hg lub zmieszany z CO.

[1] Czysty ClO_2 jest trwały w ciemności, chlorki jednak katalizują rozkład w ciemności.

W wodzie rozpuszcza się dobrze, przy czym częściowo reaguje z nią wytwarzając $HClO_2$ i $HClO_3$. Rozpuszcza się także w roztworach alkaliów i H_2SO_4, w CCl_4 i w CH_3COOH.

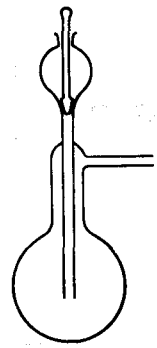
Maksymalne, nie grożące jeszcze niebezpieczeństwem wybuchu, ciśn. cząstkowe ClO_2 wynosi 36 mm Hg. Jest tak samo *trujący*, jak Cl_2.

Otrzymywanie

1) Z $KClO_3$ i stęż. H_2SO_4

$$3\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,KHSO_4 + HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O$$

W kolbie[1] o poj. 200 ml, zaopatrzonej w specjalny wkraplacz (rys. 10) i rurkę odpływową, miesza się 20 g $KClO_3$ (cz. d. a.) i 60 wymytego, wyżarzo-



Rys. 10. Kolba do wywiązywania ClO_2 (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 275, rys. 152)

nego piasku; do tej mieszaniny, chłodzonej lodem, powoli kroplami wprowadza ochłodzony lodem stęż. H_2SO_4 (cz. d. a.). Otrzymany ClO_2, zanieczyszczony chlorem, przepuszcza się (zasysając pompką wodną) ponad P_2O_5 i skrapla ciekłym powietrzem. Oczyszcza się przez frakcyjną destylację zbierając środkową frakcję.

2) Dla zwiększenia bezpieczeństwa pracy można[2] równocześnie z ClO_2 wywiązywać CO_2. W tym celu w kolbie ze szlifem, o poj. 1,5 l, miesza się 122 g $KClO_3$ i 100 g kwasu szczawiowego (cz. d. a.) z oziębioną mieszaniną 108 g H_2SO_4 (1,84) i 400 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się powoli na łaźni wodnej do temp. ok. 60 °C, a wywiązującą się zgodnie z równaniem

$$2\,KClO_3 + 2\,H_2SO_4 + H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O = 2\,ClO_2 + 2\,CO_2 + 4\,H_2O + 2\,KHSO_4$$

mieszaninę ClO_2 i CO_2 przepuszcza się nad P_2O_5 i skrapla w rurce kondensacyjnej w temp. —78 °C. Gdy skropli się dostateczną ilość cieczy, zamyka się rurkę kondensacyjną od strony aparatury, oziębia do temp. —110 °C i usuwa za pomocą pompy resztę CO_2. W końcu destyluje się ClO_2 zbierając środkową frakcję.

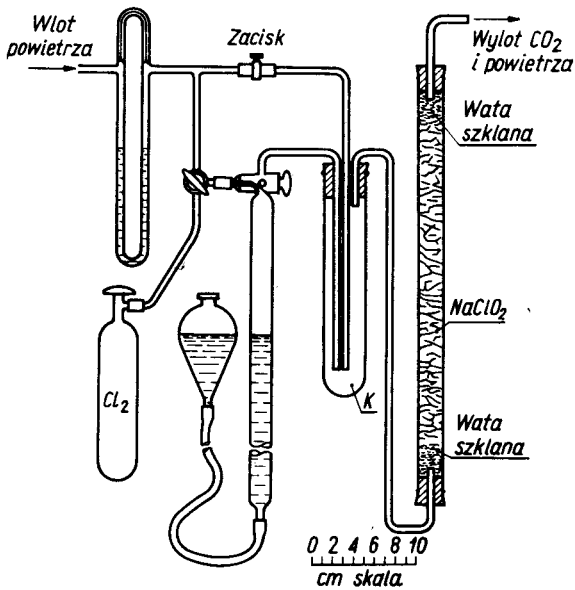
W celu otrzymania roztworu ClO_2 w wodzie można mieszaninę ClO_2 i CO_2 przepuszczać przez 2 szeregowo ustawione flaszki Woulffa napełnione wodą i chłodzone lodem. ClO_2 rozpuszcza się w wodzie 20 razy lepiej niż CO_2.

[1] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 274.
[2] Brauer, t. I, str. 274; Vanino, t. I, str. 46.

3) Z $NaClO_2$ i Cl_2

$$2\,NaClO_2 + Cl_2 = 2\,NaCl + 2\,ClO_2$$

Chlor wprowadza się [1] do biurety (rys. 11), w której przechowuje się go nad nasyconym roztworem NaCl i Cl_2. Z biurety tej wpływa do ko-



Rys. 11. Urządzenie do otrzymywania ClO_2 (*Inorganic Syntheses*, t. IV, str. 155, rys. 17)

mory *K*, z której porywa go strumień powietrza płynącego z prędkością 200 ml/min do pionowej rury szklanej, długości ok. 41 cm i o średnicy 1,9 cm, owiniętej dla bezpieczeństwa taśmą i napełnionej kawałkami suchego $NaClO_2$ (cz.). U obu końców rury jest wata szklana [2]. Z rury tej wypływa ClO_2 zmieszany z powietrzem, lecz prawie wolny od Cl_2. Obecność Cl_2 można wykryć badając gazy wylotowe za pomocą pary amoniaku, z którym tylko Cl_2 tworzy biały dym.

Chlor pojawia się w gazach wylotowych, gdy co najmniej 2/3 $NaClO_2$ przereaguje. Ciśnienie cząstkowe ClO_2 w wypływających gazach powinno wynosić ok. 30 mm Hg. Należy więc odpowiednio dobrać prędkość strumienia Cl_2 i powietrza. Prędkość *a* strumienia powietrza oblicza się wg wzoru

$$a = \frac{2x \cdot b}{p} - 2x$$

gdzie: x — prędkość strumienia Cl_2, b — ciśn. barometryczne, p — ciśn. cząstkowe ClO_2. Np. gdy $p = 30$ mm Hg, $b = 740$ mm Hg, $x = 5$ ml/min, wówczas $a = 237$ ml/min.

[1] R. I. Derby i W. S. Hutchinson: Inorganic Syntheses, t. IV, str. 152.

[2] $NaClO_2$ należy chronić przed zetknięciem się z płomieniem, kwasami, substancjami org., łącznie z bibułą, oraz z materiałami zawierającymi S, np. z gumą. W zetknięciu z tymi substancjami *zapala się* i pali b. gorącym płomienień. Płomień można ugasić wodą.

Otrzymany ClO_2 kieruje się albo do miejsca reakcji, albo wprowadza do wody.

Badanie gazu wylotowego [1]. Gaz zbiera się w nieprzezroczystej biurecie Hempla o poj. 600 ml, a następnie absorbuje go 10-proc. roztworem KJ. Zachodzą reakcje

$$Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + J_2$$
$$2\,ClO_2 + 2\,KJ = 2\,KClO_2 + J_2$$

Do całego roztworu (lub odpowiedniej jego części) dodaje się skrobi i miareczkuje jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$ (miareczkowanie A). Ilość zużytego $Na_2S_2O_3$ jest równoważna całej ilości Cl_2 i 1/5 ilości ClO_2. Roztwór zakwasza się nadmiarem 30-proc. kw. octowego

$$KClO_2 + 4\,CH_3COOH + 4\,KJ = KCl + 2\,J_2 + 4\,KCH_3COO + 2\,H_2O$$

Uwolniony jod znów miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$ (miareczkowanie B). Ilość $Na_2S_2O_3$ odpowiada teraz 4/5 ilości ClO_2. Zawartość ClO_2 i Cl_2 oblicza się wg wzorów:

$$g\ ClO_2 = [ml\ 0{,}1\ n\ Na_2S_2O_3,\ miareczkow.\ B] \cdot 5/4 \cdot 0{,}001349$$
$$g\ Cl_2 = [(ml\ 0{,}1\ n\ Na_2S_2O_3,\ miareczkow.\ A + miareczkow.\ B) - (ml\ 0{,}1\ n\ Na_2S_2O_3,\ miareczkow.\ B) \cdot 5/4] \cdot 0{,}003545$$

Chrom (metaliczny)

Cr

Chromium (metallicum) — Хром — Chromium — Chrom

C. at. 51,996 ± 0,001

Własności

Istnieją odmiany alotropowe: regularna i heksagonalna. Odmiana regularna, zwykle otrzymywana, jest odmianą trwałą. Chrom jest metalem szarawobiałym, błyszczącym o gęstości 7,138 (25 °C), tt. ok. 1920 °C (w próżni) [2], tw. ok. 2200 °C. B. twardy i kruchy, lecz b. czysty Cr jest kowalny. Na powietrzu utlenia się b. powoli. Rozp. w HCl i H_2SO_4, nierozp. w HNO_3 (gdyż ulega pasywacji).

Wymagania techniczne dla produktu technicznego wg GOST 5905-51 [3]

Gatunek	Ch 0	Ch 1	Ch 2
Zawartość Cr min., %	98,5	98,0	97,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) węgiel (C)	0,03	0,05	0,06
2) krzem (Si)	0,4	0,5	0,5
3) siarka (S)	0,02	0,04	0,05
4) fosfor (P)	0,02	0,03	0,05
5) glin (Al)	0,5	0,7	0,8
6) żelazo (Fe)	0,6	0,8	1,2
7) Miedź (Cu)	0,06	0,06	0,1

[1] P. odsyłacz [1] na str. 214.

[2] Dane różnych autorów bardzo rozbieżne (1765—1920°C). Nieznaczne zanieczyszczenia znacznie obniżają tt.

[3] Otrzymany z Cr_2O_3 działaniem Al; służy jako dodatek do stopów i stali. Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 2887-45 (Żelazostopy).

Otrzymywanie [1]

1) Do glinianego tygla wysokości 10 cm wsypuje się na dno 10 g sproszkowanego CaF_2, następnie dobrze wymieszaną mieszaninę, złożoną z 70 g czystego, wyprażonego Cr_2O_3, 33 g drobnoziarnistego lub sproszkowanego Al i 25 g topionego i roztartego na proszek $K_2Cr_2O_7$. Na wierzch daje się mieszaninę zapalającą, złożoną z 5 g proszku Al i 15 g BaO_2 (*nie wolno jej rozcierać!*), do której wstawia się wstęgę magnezu. Po reakcji i ostygnięciu tygla rozbija się jego zawartość i mechanicznie wybiera kulki Cr. Uzyskuje się chrom o czystości do 99% i wydajności 50—75%. Im większy wsad, tym lepsza wydajność.

2) 100 g $K_2Cr_2O_7$ rozpuszcza się w możliwie małej ilości wody, dodaje 400 ml HCl (1,124) i stopniowo wlewa 100 ml 80-proc. alkoholu. Alkohol utlenia się z wydzieleniem dużej ilości ciepła, a chrom redukuje do $CrCl_3$. Gdy reakcja ustanie, dodaje się 70 g KCl, ciecz po jego rozpuszczeniu się sączy, przesącz odparuje do sucha i pozostałość odwadnia przez dalsze ogrzewanie. Fioletową masę rozdrabnia się, a napotkane zielone grudki — jeżeli to możliwe — odrzuca. Otrzymany proszek miesza się z 50 g proszku Mg. Mieszaninę umieszcza się w glinianym tyglu, przykrywa i ogrzewa do czerwonego żaru, utrzymując w tej temp. przez 1/2 godz. Po ochłodzeniu tygiel rozbija się, usuwa jego resztki oraz powierzchniową warstwę, a zasadniczą, szaroczarną resztę wsypuje do wody, w której ona rozpada się na drobny proszek. Wodę z rozpuszczalnymi składnikami usuwa się przez dekantację, a osad gotuje z rozcieńczonym HNO_3, w którym rozpuszcza się Mg i MgO. Kwas dekantuje się, osad przemywa przez dekantację i suszy na łaźni wodnej. Uzyskuje się ok. 27 g proszku o zawartości 99,6% Cr.

3) W środku dużej zlewki zawiesza się płytkę miedzianą służącą za katodę. Anodą jest wężownica ołowiana przylegająca do ścian zlewki; w wężownicy krąży woda. Elektrolit stanowi roztwór zawierający 240 g CrO_3, 3 g $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ i 8,8 g $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ w 1 l wody. Gęstość prądu powinna wynosić 0,1 A/cm^2 powierzchni katody, a napięcie 3,2 V. *Elektrolitu nie należy mieszać!* Po kilku dniach można łatwo odbić od katody grubą warstwę chromu, którą w celu uwolnienia od wodoru ogrzewa się w wysokiej próżni do temp. 600 °C.

Chromawy chlorek

$CrCl_2$ $CrCl_2 \cdot 4H_2O$

Chromium bichloratum — Хлористый хром, хлорид хрома (II) — Chromous chloride — Chromochlorid, Chrom (II)-chlorid

C. cz. 122,90 C. cz. 194,96

Własności

$CrCl_2 \cdot 4H_2O$ — jaskrawo niebieskie kryształy, rozp. w wodzie, lecz prawie nierozp. w zimnym, stęż. HCl. W temp. ok. 38 °C przechodzą w odmianę

[1]) Na podstawie: Kariakin i Angiełow, str. 554 oraz F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, t. I, str. 614.

izomeryczną, zieloną, a w temp. 51 °C tracąc jedną cząsteczkę wody przechodzą w trójwodzian. Absorbują tlen, nawet z suchego powietrza tworząc zielonkawo-czarny tlenochlorek. Roztwory wodne są nietrwałe, gdyż woda utlenia go, przy czym wydziela się H_2. Przechowuje się w szczelnie zamkniętym naczyniu.

$CrCl_2$ — białe igły o jedwabistym połysku, gęstości 2,751 (14 °C) i tt. 824 °C. Silnie higroskopijne i utleniające się szybko w wilgotnym powietrzu. W wodzie rozpuszczają się barwiąc roztwór na niebiesko (gdy woda nie zawiera powietrza). Silny reduktor. Przechowuje się w szczelnie zamkniętym naczyniu.

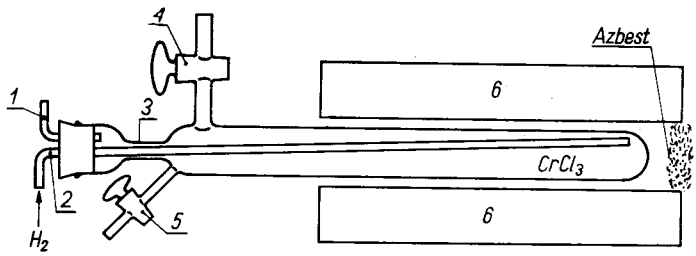
Otrzymywanie

1) Uwodniony. Do otrzymywania [1] można użyć aparatury stosowanej do otrzymywania octanu chromawego (rys. 13) z tym, że do rurki, którą wprowadza się N_2, dołącza się kurek trójdrożny umożliwiający wprowadzenie albo oddzielnie N_2 i oddzielnie HCl, albo razem. N_2 i HCl muszą być całkowicie pozbawione tlenu.

Octan chromawy otrzymuje się w sposób podany na str. 218, oziębia go do temp. 0 °C zanurzając kolbę 7 (rys. 13) w mieszaninie lodu i soli. Rozpuszcza się w 60 ml uprzednio oziębionego, stęż. HCl mieszając przy tym. Następnie przez godzinę przepuszcza się strumień gazowego HCl zmieszanego z N_2. Strąca się niebieski osad $CrCl_2 \cdot 4H_2O$. Ciecz odsącza się, a osad przemywa 20 ml zimnego, stęż. HCl. Osad można osuszyć acetonem, lecz aceton paruje bardzo wolno.

Uzyskuje się ok. 17 g preparatu (80% w stosunku do użytej ilości $CrCl_3 \cdot 6H_2O$). Czas potrzebny do otrzymania preparatu, łącznie z redukcją $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ wynosi 2,5 godz.

2) Bezwodny $CrCl_2$ najdogodniej otrzymać [2] przez redukcję $CrCl_3$ wodorem. Można by odwadniać $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ w próżni w temp. 180 °C, lecz uzyskuje się produkt zanieczyszczony wskutek zachodzących procesów utle-



Rys. 12. Aparat do redukcji $CrCl_3$ (*Inorganic Syntheses*, t. III, str. 152, rys. 28)

niania i hydrolizy. Najpierw oczyszcza się $CrCl_3$. W tym celu praży się uprzednio rurkę kwarcową przez 1 godz w temp. 450 °C w strumieniu suchego HCl. Po ochłodzeniu wprowadza się do niej 5 g bezw. $CrCl_3$ i oczyszcza przez sublimację w strumieniu suchego Cl_2 lub suchego HCl w temp. 800 °C.

[1] J. H. Balthis i J. C. Bailar, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 125.
[2] A. B. Burg, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 150.

Gaz płynie z prędkością 20—30 ml/min. $FeCl_3$ sublimuje i zbiera się przy końcu rury, skąd się go usuwa.

Oczyszczony $CrCl_3$ przesypuje się do specjalnej, zatopionej rurki ze szkła pireksowego (2,5 × 50 cm), którą uprzednio wygrzewa się w próżni w temp. 500 °C. Rurka ta (rys. 12) zamknięta jest gumowym korkiem z 2 otworami. Przez jeden z nich wchodzi rurka *2* o średnicy 8 mm, sięgająca dna rurki z $CrCl_3$ i dająca się łatwo wysuwać z korka. W drugim otworze tkwi rurka *1* zakończona rurką z $CaCl_2$. Rurkę z $CrCl_3$ wstawia się do pieca elektrycznego *6* i przepuszcza suchy H_2 i HCl (nie zawierające O_2!), z prędkością 50 ml/min. Oba gazy wchodzą do rurki w kształcie T, gdzie mieszają się, następnie do rurki *2*. Piec ogrzewa się do temp. 500 °C i co pewien czas odsuwa, aby obserwować przebieg redukcji. Reakcja jest zakończona, gdy w rurce jest produkt biały. Wówczas piec chłodzi się do temp. pokojowej, mieszaninę H_2 + HCl zastępuje suchym CO_2 lub N_2, wysuwa rurkę *2*, lecz nie wyjmuje z korka i zatapia szeroką rurkę w miejscu zwężonym *3*. W razie potrzeby pobiera się $CrCl_2$ wprowadzając przez kurek *5* suchy gaz obojętny do rurki i wysypując preparat przez drugi, szeroki kurek *4* z otworem o średnicy 10 mm.

Chromawy octan

$Cr(CH_3COO)_2$

Chromium biaceticum — Ацетат хрома (II) — Chromous acetate — Chromoacetat, Chrom (II)-acetat

C. cz. 170,09

Własności

Ciemnoczerwone kryształy, nieco rozp. w zimnej wodzie i alkoholu, dobrze rozp. w gorącej wodzie, nierozp. w eterze. Łatwo utleniają się nawet w stanie suchym (silny reduktor). Przechowuje się je w atmosferze CO_2 w naczyniach szczelnie zamkniętych.

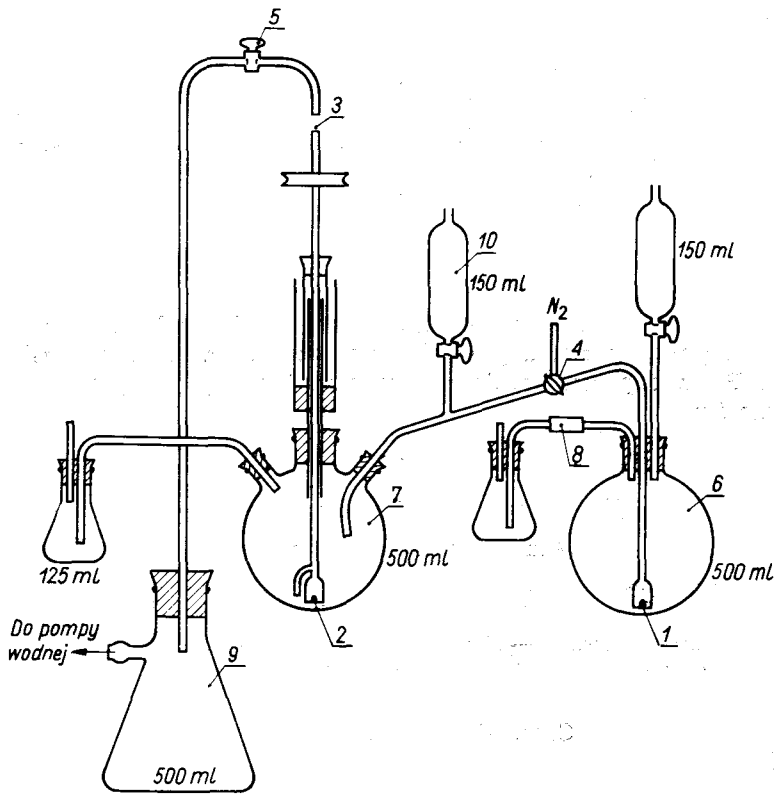
Otrzymywanie

Aparaturę do otrzymywania tego preparatu[1] przedstawiono na rys. 13.

W kolbie 6 rozpuszcza się 30 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ w 30 g wody i dodaje 30 g Zn. Z wkraplacza wprowadza się 70 ml stęż. HCl. Wodór redukuje $CrCl_3$ do

[1]) J. H. Balthis i J. C. Bailar, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 122. Nieco zmienioną aparaturę podaje M. R. Hatfield w Inorganic Syntheses, t. III, str. 148. Tę samą reakcję, wykonywaną jednak w boksie z przezroczystego plexiglasu, pozwalającym wygodnie kontrolować przebieg reakcji, opisują M. Kranz i A. Witkowska: *Przemysł Chem.* **37**, 470 (1958); Inorganic Syntheses, t. VI, str. 144.

$CrCl_2$. Nadmiar wodoru uchodzi przez małą kolbkę. Gdy osłabnie wydzielanie się H_2, a roztwór jest barwy niebieskiej, ściska się wąż gumowy w miejscu *8*, przekręca kurek *4* i ciecz pod ciśnieniem wywiązującego się H_2 zostaje przetłoczona do kolby *7* rurką *1*, w której u dołu znajduje się luźnie ubita wata szklana. Z kolby *7* należało uprzednio usunąć powietrze i zastąpić azotem, który teraz stale powinien przepływać przez kolbę *7*. Do roztworu w kolbie *7* wprowadza się z wkraplacza *10* przesączony roztwór 84 g octanu sodowego w 100 ml wody. Ciecz krótko miesza się rurką *2* służącą równocześnie za filtr (w rozszerzeniu u dołu znajduje się wata szklana). Rurka ta jest zamknięta w miejscu *3*. Wydzielają się kryształy preparatu. Łącząc rurkę *2* z kolbą ssawkową *9* (zabezpieczoną kurkiem *5*) usuwa się ciecz



Rys. 13. Aparatura do otrzymywania octanu chromowego (*Inorganic Syntheses*, t. I, str. 123, ryś. 23)

z kolby 7, kryształy przemywa świeżo przegotowaną zimną wodą, następnie alkoholem i w końcu eterem. Resztki eteru można usunąć strumieniem N_2. Preparat, zanim się go przeniesie do słoika, musi być zupełnie suchy, gdyż wilgotny utlenia się na powietrzu bardzo szybko. Przechowuje się w atmosferze N_2 lub CO_2 w naczyniu szczelnie zamkniętym.

Uzyskuje się 17,5 g preparatu, czyli 91% w stosunku do $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.

Chromawy siarczan

$CrSO_4 \cdot 7H_2O$

Chromium sulfuricum oxydulatum — Сернокислый хром (II), хромистый сулфат — Chromous sulfate (sulphate) — Chromosulfat, Chrom (II)-sulfat

C. cz. 274,16

Własności

Niebieskie kryształy, rozp. w wodzie (12,35 g w 100 g wody w temp. 0 °C) i NH_4OH, mało rozp. w alkoholu. Amoniakalny roztwór szybko absorbuje O_2, tlenki azotu i C_2H_2.

Otrzymywanie

1) Octan chromawy rozpuszcza się w rozcieńczonym, nie zawierającym tlenu H_2SO_4 w atmosferze CO_2 i roztwór oziębia. Wydzielone kryształy sączy się w atmosferze CO_2, przemywa małą ilością wody i suszy w próżni lub w strumieniu N_2. Można także[1] dać 20 g chromu elektrolitycznego (> 99,9% Cr) do 150 ml wody i wstrząsając dodawać 46 g stęż. H_2SO_4. Po wydzieleniu się kryształów ciecz można dalej stężać w próżni. Z kryształami postępuje się jak poprzednio. Wydajność prawie ilościowa.

2) $CrSO_4$ w postaci roztworu można otrzymać przez redukcję cynkiem. W tym celu roztwór siarczanu chromowego przepuszcza się przez kolumnę, o wysokości 1 m i średnicy 40 mm, wypełnionej amalgamowanym cynkiem[2], z taką prędkością, aby wypływała ciecz o czystym niebieskim zabarwieniu. Przez odparowywanie roztworu można uzyskać preparat w postaci kryształów.

Chromowo-potasowy siarczan

(Ałun chromowo-potasowy)

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \quad K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

Alumen chromicum — Хромо-калиевые квасцы — Chrome alum, chromium potassium sulphate — Chromalaun, Kaliumchromalaun, Kaliumchrom (III)-sulfat

C. cz. 499,40 C. cz. 998,81

Własności

Ciemnofioletowe ośmiościany, przeświecające rubinowoczerwono, o gęstości 1,828 (20 °C), tt. 89; powyżej temp. 100 °C tracąc część wody zmieniają barwę na zieloną. Całkowicie tracą wodą w temp. ok. 400 °C.

W 100 g wody rozpuszcza się 24,39 g soli w temp. 25 °C. Roztwór jest barwy fioletowej, w temp. ok. 70 °C staje się zielony, lecz ochłodzony po kilku dniach z powrotem przyjmuje barwę fioletową. Nie rozpuszcza się w alkoholu.

[1] F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, t. II, str. 1195.

[2] Cynk zalewa się na 10 min 0,1 m $HgCl_2$ w 1 m HCl, przemywa dużą ilością wody, a w końcu małą ilością 1 n H_2SO_4; nieużywany powinien być przykryty wodą.

Wymagania techniczne

	ZN-56/MPCh/F-610[1]		GOST 4162-48		B.D.H.	Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min, %	99,0	98,0	98		99,5	
pH 5-proc. roztworu, min.					⩾2,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,01
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,005	0,01	0,001	0,002
3) dwuchromiany (Cr_2O_7)		wg przep.[2]				
4) amon (NH_3)					0,1	0,01
5) chromiany (CrO_4)					0,03	
6) metale ciężkie (Pb)						0,01
7) żelazo (Fe)	0,01	0,05	0,01	0,05	0,02	0,01
8) wapń (Ca).	0,005	0,01	0,005	0,01		
9) glin (Al)					0,05	0,02
10) substancje strącalne amoniakiem ($Al_2O_3+Fe_2O_3$)	0,05	0,15	0,05	0,15		

Otrzymywanie [3]

1) 250 g techn. $K_2Cr_2O_7$ rozpuszcza się w 1600 ml gorącej wody i dodaje 180 ml H_2SO_4 (techn., 1,84), następnie stopniowo wlewa się (pod wyciągiem!) ok. 150 ml 85-proc. alkoholu. Koniec reakcji poznaje się po ciemnozielonym zabarwieniu roztworu i po tym, że ciecz nie pieni się, gdy dodaje się alkoholu. Roztwór odparowuje się, przepuszczając powietrze w celu usunięcia CH_3COOH, do gęstości 1,5 (70 °C) i pozostawia na 10—15 dni do powolnej krystalizacji. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa i suszy na powietrzu. Z pozostałego roztworu, po dodaniu 0,5 ml H_2SO_4 na każde 100 ml roztworu, można uzyskać w ten sposób dalszą porcję kryształów po odparowaniu go do gęstości 1,5. Łącznie uzyskuje się ok. 800 g preparatu o czystości cz.

2) Preparat cz. d. a. uzyskuje się w następujący sposób: 100 g $K_2Cr_2O_7$ rozpuszcza się w 950 g 15-proc. H_2SO_4 słabo ogrzewając. Roztwór ten wlewa się powoli do 100 ml alkoholu w parownicy chłodzonej wodą z lodem. Preparat wydziela się w postaci krystalicznego proszku. Kryształy odsącza się, a przesącz odparowuje z dodatkiem 5% HNO_3 (aby uniknąć utworzenia się odmiany zielonej) i miesza z równą objętością alkoholu. Po kilku dniach wydzielają się kryształy. Preparat oczyszcza się rozpuszczając go w ciepłej wodzie (najwyżej 40 °C) i pozostawiając w ciepłym miejscu (25—30 °C) do powolnej krystalizacji.

3) Można go otrzymać także przez zmieszanie stęż. roztworów K_2SO_4 i $Cr_2(SO_4)$.

---

[1] Unieważniona w 1957 r.

[2] 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 5 ml 1-proc. KJ, 1 ml H_2SO_4 (1,11; cz. d. a.) i 0,5 ml 1-proc. skrobi. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego w tej samej objętości 1 g preparatu.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 233.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,75 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NaOH i 2,5 g Na_2O_2 małymi porcjami, wstrząsając przy tym. Ciecz gotuje się, aż objętość jej zmniejszy się do 30 ml, co nastąpić powinno w ciągu 30 min. Chłodzi się i do klarownego, żółtego roztworu dodaje 5 n H_2SO_4 do zmiany barwy w pomarańczową (ok. 15 ml). Roztwór przelewa się (zmywając 20 ml wody) do roztworu zawierającego 4 g KJ, 2 g $NaHCO_3$ i 6 ml stęż. HCl w 100 ml wody, znajdującego się w kolbie o poj. 500 ml. Kolbę zamyka się nieszczelnie i pozostawia na 5 min w ciemności. Wydzielony J_2 miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$ dodając skrobi przy końcu miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}01665$ g $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

2. Roztwór. Roztwór 10 g preparatu w 500 ml wody powinien być klarowny, o barwie fioletowoniebieskiej.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Chromiany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH, ogrzewa do wrzenia i sączy. Przesącz powinien być bezbarwny.

5. Żelazo. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia. Zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której wzięto 0,01 mg Fe^{3+}.

6. Glin. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml zimnej wody, dodaje 3 g Na_2O_2 małymi porcjami i ogrzewa do wrzenia. Chłodzi się, sączy i osad przemywa wodą. Przesącz zakwasza się HCl, dodaje NH_4OH w małym nadmiarze, usuwa nadmiar NH_3 przez gotowanie, sączy, osad przemywa gorącą wodą, praży i waży. Osadu nie powinno być więcej niż 5 mg.

7. Amon. 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody. Do 5 ml roztworu dodaje się (w mikroaparacie Kjeldahla) 5 ml 5 n NaOH wolnego od N i destyluje z parą wodną, aż w odbieralniku zawierającym 4 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl zbierze się 50 ml destylatu, co powinno trwać ok. 6 min. Do destylatu dodaje się 2 ml odczynnika Nesslera. Barwa roztworu nie powinna być ciemniejsza od zabarwienia 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+, do której dodano 2 ml odczynnika Nesslera.

Chromowy azotan

$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Chromium nitricum — Азотнокислый хром, нитрат хрома (III) — Chromium (chromic) nitrate — Chrom (III)-nitrat

C. cz. 400,15

Własności

Purpurowoczerwone, jednoskośne kryształy, topniejące w temp. 37 °C i rozkładające się przy prażeniu z utworzeniem Cr_2O_3. Dobrze rozp. w wodzie i alkoholu. Roztwory wydają się w świetle odbitym niebieskofioletowe, w świetle przepuszczonym — czerwone.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-61/MPCh/N-942[1]		B.D.H.	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	An. reag.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	98—101	98,0
pH 5-proc. roztworu w temp. 25°C				2,0—3,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,03		0,010
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,003	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,01	0,005
4) amon (NH_3)				0,002
5) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,05	0,005
6) metale alkaliczne (siarczany)	0,05	0,5	0,2 (Na)	0,05

Otrzymywanie [2]

1) Do 100 g wilgotnego $Cr(OH)_3$ (p. otrzymywanie) w porcelanowej parownicy dodaje się mieszając 280 ml HNO_3 (cz.; 1,4), otrzymany roztwór sączy i przesącz odparowuje w temp. 50—60 °C do gęstości 1,4. Dodaje się jeszcze 50 ml HNO_3 (1,4) i pozostawia na noc do krystalizacji w temp. poniżej 0 °C. Gdyby krystalizacja nie nastąpiła, dodaje się jeszcze 20—30 ml HNO_3 i kryształek $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ jako zarodek.

Ciecz zlewa się, kryształy odsącza, suszy na powietrzu do zaniku zapachu HNO_3 i umieszcza w słoiku z doszlifowanym korkiem. Z ługu pokrystalicznego po stężeniu do gęstości 1,4, dodaniu 10—20 ml HNO_3 i ochłodzeniu uzyskuje się resztę kryształów. Łącznie 370—400 g o czystości cz. d. a.

2) Można go także otrzymać z $Cr_2(SO_4)_3$ i $Ba(NO_3)_2$.

Chromowy bezwodnik

CrO_3

(Trójtlenek chromu)

Acidum chromicum, chromium trioxydatum — Хромовый ангидрид, трёхокись хрома (красная) — Chromium trioxide, chromic anhydride, chromic acid — Chromsäure, Chromtrioxyd, Chromsäureanhydrid, Chrom (VI)-oxid

C. cz. 99,99

Własności

Ciemnoczerwone, rozpływające się kryształy rombowe, o gęstości 2,70. Ogrzewane stają się czarne, w temp. 196 °C topią się na ciecz barwy czerwono-brunatnej, a powyżej 230 °C rozkładają się na Cr_2O_3 i O_2. W wodzie b. dobrze rozp. [3]. Z wodą tworzy mocny kwas H_2CrO_4 ($K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$ w temp. 25 °C).

[1] Wymagania wg GOST 4471-48 są dla gatunku cz. takie same. W gatunku cz. d. a. może być więcej chlorków (do 0,005%) i metali alkalicznych (do 0,2%).

[2] Kariakin i Angiełow, str. 556.

[3] Poradnik, str. 190; gęstość (d_4^{15}) roztworów wodnych CrO_3 p. Poradnik, str. 150.

Chromowy bezwodnik

CrO_3 jest silnym utleniaczem: utlenia wiele substancji org. b. gwałtownie, a nawet może spowodować pożar. *Trujący.* Stężone roztwory w zetknięciu ze skórą często powodują zapalenie skóry, pary zaś drażnią błony śluzowe nosa.

Wymagania techniczne

	TWT/POCh/Wyr/58/67[1]		ZN-55/MPCh/05-435[2]		B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość CrO_3 min, %	99,0	98,0	98	96	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,004	0,01	0,004	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,001	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,03	0,06	0,02	0,005
4) metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,3	0,15	0,3	0,2	0,2
5) azotany (NO_3)	0,005	0,01			0,004	0,004
6) substancje strącalne amoniakiem	0,02	0,06	0,03	0,06	brak reakcji	0,02
7) żelazo (Fe)					0,01	
8) wapń (Ca)					0,005	

Otrzymywanie [3]

300 g $K_2Cr_2O_7$ rozpuszcza się w 500 ml wody ogrzanej do temp. 75 °C i mieszając *ostrożnie* wlewa 420 ml H_2SO_4 (1,84). Ciecz silnie się rozgrzewa. Po jej ostygnięciu wydzielają się kryształy $KHSO_4$. Po upływie 6—8 godz roztwór zlewa się znad kryształów, ogrzewa do temp. 80—90 °C i mieszając dodaje jeszcze 150 ml H_2SO_4 (1,84). Wydzielone kryształy CrO_3 rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wody i roztwór odparowuje do utworzenia się grubej warstwy kryształów. Po powolnym ochłodzeniu kryształy odsącza się na sączku szklanym, a przesącz znowu odparowuje do wydzielenia się warstwy kryształów. Pozostały po oddzieleniu kryształów ług wykorzystuje się do mieszaniny chromowej.

W celu usunięcia resztek H_2SO_4 kryształy nie przemywając przenosi się do słoja, zalewa stęż. HNO_3 (1,4; cz. d. a.) i zamyka doszlifowanym korkiem. Słoik co pewien czas wstrząsa się. Po 12 godz zlewa się kwas, a wlewa świeży.

Czynności te powtarza się jeszcze raz, po czym kryształy odsącza się (*nie wolno używać bibuły!*), przemywa 3 razy HNO_3 i suszy na łaźni piaskowej w temp. 60—100 °C pod wyciągiem, często przy tym mieszając. Gdy ustanie wydzielanie się dymów HNO_3, preparat suszy się dalej w suszarce w temp. 100 °C, po czym chłodzi w eksykatorze nad H_2SO_4. Uzyskuje się 110—115 g preparatu cz. d. a.

Wydajność 58%. Czystość nie przekracza 99,87% nawet po długotrwałym suszeniu w próżni w temp. 70 °C.

[1] Zgodna z projektem nowej normy ZN.
[2] Zgodna z GOST 3776-47.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 82.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość CrO_3. 0,7 g CrO_3 rozpuszcza się w wodzie i roztwór rozcieńcza do 250 ml. 50 ml roztworu dodaje się do świeżo przyrządzonego roztworu 4 g KJ, 2 g $NaHCO_3$ i 6 ml stęż. HCl w 100 ml wody. Kolbę (poj. 0,5 l) zamyka się luźno i pozostawia w ciemności na 5 min, po czym wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$, dodając skrobi przy końcu miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}003333$ g CrO_3.

2. Roztwór. Roztwór wodny zawierający 25 g CrO_3 w 250 ml powinien być klarowny i barwy pomarańczowej.

3. Chlorki. 1 g CrO_3 rozpuszcza się w 45 ml wody i dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i 0,5 ml 0,25 m $AgNO_3$ kroplami, energicznie przy tym mieszając. Opalescencja nie powinna się pojawić.

4. Siarczany. 1 g CrO_3 rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 3 godz nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

5. Azotany. 1 g CrO_3 rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 6 ml 5 n NH_4OH, ogrzewa do wrzenia, dodaje roztwór 3 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ w 10 ml wody i sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się roztwór indyga odpowiadający 0,02 mg NO_3^- (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć od razu.

6. Żelazo. Rozpuszcza się 0,1 g CrO_3 w 25 ml wody, dodaje 2,5 ml 5 n HCl i przepuszcza SO_2, aż chromiany zostaną zredukowane. Gotuje się w celu usunięcia resztek SO_2, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, postępując dalej jak przy badaniu $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

7. Glin i sole chromowe. 1 g CrO_3 rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 5 ml 5 n NH_4OH. Roztwór powinien być jasnożółty i nie zawierać zmętnienia lub osadu.

8. Wapń. Do roztworu z próby 7 dodaje się 5 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. Po 2 godz nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

9. Metale alkaliczne. 1 g CrO_3 praży się w porcelanowym tyglu z pokrywką. Pozostałość ługuje się 30 ml wody i sączy. Przesącz odparowuje się, pozostałość praży, zwilża 20 ml gorącej wody, sączy, do przesączu dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4 i kilka kropli alkoholu, gotuje 1—2 min, dodaje 3 ml 5 n NH_4OH i sączy. Przesącz odparowuje się do sucha i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 2 mg.

Chromowy chlorek

$CrCl_3$ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$

Chromium chloratum (sesquichloratum) — Хлорный хром, хлорид хрома (III) — Chromic chloride, chromium sesquichloride — Chromichlorid, Chromtrichlorid, Chrom (III)-chlorid

C. cz. 158,35 C. cz. 266,45

Własności

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ — znany w 3 odmianach:
ciemnozielony o wzorze $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$
jasnozielony o wzorze $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$
fioletowy o wzorze $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

Pierwsza z tych odmian, ciemnozielona, jest silnie higroskopijna, o gęstości 2,76, tt. 83 °C. Dobrze rozp. w wodzie i alkoholu, nieco w acetonie,

nierozp. w eterze i stęż. HCl. Trzymana przez 3 dni w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4 traci 2 cząsteczki wody i tworzy $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ [1].

Druga odmiana jest jasnozielonym, silnie higroskopijnym, krystalicznym proszkiem, dobrze rozp. w wodzie, alkoholu i acetonie oraz — w odróżnieniu od pozostałych odmian — w mieszaninie eteru i stęż. HCl (1 obj.: 1 obj.), lecz nierozp. w eterze nasyconym gazowym HCl.

Trzecia odmiana, szarofioletowa, bardziej higroskopijna niż pierwsza, łatwo rozp. w wodzie i alkoholu, nierozp. w acetonie. Topi się w temp. 95 °C.

W wodzie odmiany te po dłuższym czasie tworzą mieszaninę odmiany ciemnozielonej i fioletowej.

$CrCl_3$ — fioletowe, błyszczące blaszki które ogrzane przejściowo stają się czarne, o gęstości 3,03 i tt. ok. 1150 °C. Sublimują w strumieniu Cl_2. Prawie nierozp. w wodzie, kwasach i rozpuszczalnikach org. W obecności śladów $CrCl_2$ łatwo rozp. w wodzie i alkoholu.

Wymagania techniczne dla $CrCl_3 \cdot 6H_2O$

	ZN-60/MPCh/N-923		GOST 4473-48		B.D.H.	E. Merck	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	LAB	An. reag.
Zawartość głównego składnika min, %	99,0	98,0			96	95	99,0—102,0
pH 5-proc. roztworu					⩾2,9		2,0—3,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,03	0,005	0,03			0,010
2) siarczany (SO_4)	0,1	0,2	0,05	0,2	0,01	0,04	0,010
3) sole amonowe (NH_3)					0,01		
4) metale ciężkie (Pb)						0,006	
5) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,01	0,01	0,010
6) glin (Al)					0,05		
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,5	0,2	0,5	0,1	0,2	0,10

Otrzymywanie

a) Chlorek uwodniony

1) Odmiana ciemnozielona. Wilgotny $Cr(OH)_3$ rozpuszcza się [2] w stęż. HCl (1,19) biorąc 350 ml HCl na każde 100 g Cr_2O_3 w wodorotlenku. Gdy $Cr(OH)_3$ rozpuści się, roztwór sączy się (przez płótno w lejku Büchnera) i przesącz odparowuje na łaźni wodnej do 1/3 pierwotnej objętości. Ciecz oziębia się lodem i nasyca suchym HCl, aż roztwór stanie się bardzo gęsty ze względu na wydzielone kryształy $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Roztwór trzyma się na lodzie do następnego dnia, kryształy odsącza i suszy w temp. 30—40 °C. Uzyskuje się 350 g preparatu z 100 g Cr_2O_3.

[1] Zawiesina tej ostatniej substancji w bezw. eterze przechodzi w $[CrCl_3(H_2O)_3]$, związek rozp. w eterze, z którego przez odparowanie eteru uzyskuje się brunatnofioletowy proszek o podanym wzorze, rozpuszczalny w wodzie z barwą żółtozieloną, szybko zmieniającą się w czysto zieloną (F. Heim: *J. prakt. Chem.* **153**, 168 (1939).

[2] Kariakin i Angiełow, str. 562; p. też Vanino, t. I, str. 708.

2) Odmiana jasnozielona. 26,8 g zielonego $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ rozpuszcza się [1] w 26,8 ml wody i po 24 godz stania w temp. pokojowej wlewa 10 g stęż. H_2SO_4 zmieszanego z 4 ml wody. Strąca się osad $[CrCl(H_2O)_5]SO_4 \cdot 3H_2O$. Stężony i oziębiony do temp. 0 °C roztwór tej substancji wlewa się do oziębionego do temp. 0 °C eteru, przepuszczając przy tym suchy HCl. Wydzielony preparat przemywa się eterem nasyconym HCl. Wydajność 87%.

3) Odmiana fioletowa. 100 g azotanu chromowego rozpuszcza się [1] w 100 ml wody i 100 ml 38-proc. HCl, roztwór chłodzi lodem i przepuszcza suchy HCl, aż ustanie wydzielanie się $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Kryształy szybko odsącza się na szklanym filtrze, przemywa małą ilością dymiącego HCl i rozpuszcza w 100 ml wody i 100 ml stęż. HCl. Oziębiając lodem znowu strąca się preparat suchym HCl. Zielonkawy roztwór zlewa się znad kryształów, które uwalnia się od resztek roztworu przez 3-krotne mieszanie z acetonem. Sączy się i przemywa małymi porcjami acetonu, aż przesącz będzie bezbarwny. Aceton usuwa się przez przemywanie bezw. eterem. Resztki eteru i wilgoci preparat traci w eksykatorze nad H_2SO_4. Wydajność ok. 72%.

b) Bezwodny chlorek

1) 10—20 g gruboziarnistego proszku Cr rozmieszcza się [2] na dużej przestrzeni w porcelanowej rurce, o długości 50 cm i średnicy 3 cm. Z rurki usuwa się starannie powietrze przepuszczając przez nią chlor co najmniej przez 30 min, po czym możliwie silnie rozgrzewa rurkę palnikiem dmuchawkowym. Po ochłodzeniu Cl_2 zastępuje się CO_2. Ponieważ produkt reakcji, $CrCl_3$, może zatkać rurkę, należy Cr rozmieszczać na możliwie dużej przestrzeni. $CrCl_3$ oczyszcza się przez gotowanie ze stęż. HCl i przemywanie wodą do ujemnej reakcji na Cl^-, suszy się w temp. 200—250 °C.

2) 20 g drobno sproszkowanego $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ wsypuje się [3] do kulistej kolbki i wlewa 50 ml świeżo przedestylowanego chlorku tionylu $SOCl_2$ o temp. pokojowej. Zaraz wydziela się SO_2 i HCl. Gdy ustanie wywiązywanie się gazu, na kolbę nakłada się chłodnicę zwrotną i ogrzewa przez 1—2 godz, po czym oddestylowuje się nadmiar $SOCl_2$ za pomocą suchego N_2 (w próżni). Produkt reakcji trzyma się w eksykatorze próżniowym nad KOH przez co najmniej 12 godz. Wydajność bardzo dobra.

3) Preparat ten można też otrzymać przez ogrzewanie Cr_2O_3 (otrzymanego np. z $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$) z CCl_4 do temp. 630 °C [4].

Badanie czystości $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,4 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i postępuje dalej jak przy badaniu $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (str. 222). 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}008882$ g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.

2. Roztwór. Roztwór 25 g preparatu w 250 ml wody powinien być klarowny i ciemnozielony.

3. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po godzinie nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

[1] F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 620, p. też Kariakin i Angiełow, str. 563.

[2] F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 616.

[3] A. R. Pray, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 153.

[4] A. Vavoulis, T. E. Austin i S. Y. Tyree; p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 129; G. B. Heisig, B. Fawkes i R. Hedin, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 193.

4. Żelazo. Rozpuszcza się 0,1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej jak przy badaniu $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (str. 222).

5. Glin. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml zimnej wody, dodaje 3 g Na_2O_2 i postępuje dalej jak z $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ (str. 222). Osadu nie powinno być więcej niż 2 mg.

6. Amon. P. badanie $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (str. 222).

7. Metale alkaliczne i inne. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH, łagodnie gotuje przez 2 min i sączy. 30 ml przesączu odparowuje się do sucha, zwilża H_2SO_4, praży i waży. Osadu nie powinno być więcej niż 1 mg.

Chromowy octan

$Cr(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O$

Chromium aceticum — Уксуснокислый хром, ацетат хрома (III) — Chromium (chromic) acetate — Chrom (III)-acetat

C. cz. (bezwodnej soli) 229,13

Własności

Znajdujący się w handlu preparat jest barwy zielonej. Rozp. w wodzie, nierozp. w alkoholu. Roztwór wodny jest barwy zielonej, a w świetle przechodzącym czerwony. Po kilku godzinach jest barwy fioletowej.

Można też uzyskać preparaty w postaci kryształów barwy niebieskofioletowej, rozp. w wodzie i barwiących roztwór na fioletowo, a wykazujących w świetle przechodzącym barwę czerwoną.

Wymagania techniczne

	ZN-61/MPCh/N-947		GOST 5831-51
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość Cr, %	19,0—21,0		22,5—24,2
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) substancje nierozp. w CH_3COOH	0,01	0,05	0,05
2) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,02
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,1	0,1
4) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,01
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	0,3	0,3

Otrzymywanie

1) Przez odparowywanie roztworu $Cr(OH)_3$ z nadmiarem CH_3COOH uzyskuje się zielone kryształy $Cr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$.

2) Niebieskofioletowe kryształy, w kształcie igieł, uzyskuje się[1]), gdy świeżo strącony $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ zaleje się nadmiarem lod. CH_3COOH. Po kilku godzinach wydzielają się kryształy o wzorze $[Cr(H_2O)_6](CH_3COO)_3$, które po przemyciu acetonem i eterem suszy się nad H_2SO_4.

Kryształy te można też uzyskać w wyniku reakcji między octanem ołowiawym i fioletowym siarczanem chromowym.

[1]) A. Hantzsch i E. Torke: *Z. anorg., Chem.* **209**, 78 (1932).

Chromowy siarczan

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Chromium sulfuricum — Сернокислый хром, сульфат хрома (III) — Chromic albo chromium sulfate (sulphate) — Chromisulfat, Chrom (III)-sulfat

C. cz. 716,45

Własności

Fioletowe ośmiościany, dobrze rozp. w wodzie z barwą fioletowoniebieską. Gęstość 1,7 (22 °C). W zależności od warunków otrzymywania mogą zawierać o kilka cząsteczek wody mniej. Mają budowę o wzorze $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, gdzie $n = 2$ do 6. Ogrzewane tracą wodę, początkowo nie zmieniając barwy, później zmieniają barwę na zieloną, a w końcu przechodzą w sól bezwodną. Zielona sól jest już inaczej zbudowana i zawiera jon kompleksowy chromu, zawierający obok cząsteczek H_2O grupy SO_4, a czasem grupy OH (na skutek hydrolizy soli). Zupełnie odwodniona sól jest barwy brzoskwiniowoczerwonej, nie rozpuszcza się w wodzie i kwasach, rozpuszcza się natomiast w obecności śladów soli chromawej.

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-857		B.D.H.	ZN-53/MPCh/BP-77[1]		B.D.H.
Sól	fioletowa			zielona		
wzór	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$		$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$		
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość głównego składnika, min., %	99,0	98,0	96—102	20,7—21[2]		20,5—21,5[2]
Zawartość SO_4, %				53,7—57,6		
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02		0,01	0,02	
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
3) żelazo (Fe)	0,003	0,006	0,01	0,003	0,006	0,1
4) sole amonowe (NH_3)	0,01	0,03				
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	0,2

Otrzymywanie

1) Sól fioletowa. W 730 g 30-proc. H_2SO_4 (cz. d. a.) rozpuszcza się[3] 125 g $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (cz. d. a.). Roztwór sączy się do dużej zlewki chłodzonej lodem i mieszając wlewa po kropli jeszcze 320 ml H_2SO_4 (1,84; cz. d. a.).

[1] Takie same są wymagania wg GOST 4472-48.
[2] Zawartość Cr w %.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 559.

Temp. cieczy nie powinna przy tym przekraczać 15—20 °C, gdyż im niższa temperatura, tym lepsza wydajność. Osad kryształów miesza się, po czym dokładnie odsącza i przemywa bezw. alkoholem, aż przesącz będzie bezbarwny. Wówczas znowu dokładnie odsącza się i suszy w temp. pokojowej, do zaniku zapachu alkoholu. Uzyskuje się 50—55 g (65%) preparatu cz. d. a.

2) Sól zielona. Świeżo otrzymany wilgotny $Cr(OH)_3$, zawierający 160 g suchego $Cr(OH)_3$, mieszając rozpuszcza się w 210 ml H_2SO_4 (1,61), który wlewa się stopniowo. Ciecz utrzymuje się przez 2—3 godz w temp. 70 °C, co pewien czas mieszając i uzupełniając wyparowaną wodę, po czym sączy na gorąco. Przesącz odparowuje (stęża) się do konsystencji syropu, rozsmarowuje na płytkach szklanych warstwą o grubości 3 mm (1 kg/m²) i trzyma w temp. 80 °C do wyschnięcia. Suchy preparat odskakuje od szkła. Uzyskuje się 400 g produktu.

3) Sól bezwodna [1]. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ogrzewa się przez kilka dni w temp. 100—110 °C, przy czym po 2—3 dniach suszenia preparat należy sproszkować i dalej suszyć, aż otrzymana sól nie będzie się już rozpuszczać w wodzie.

Bezwodną sól można też uzyskać z soli fioletowej przez ogrzewanie w strumieniu CO_2 do temp. 280 °C i dalsze ogrzewanie do stałego ciężaru.

Chromowy tlenek

Cr_2O_3

Chromium oxydatum — Окись хрома (III) — Chromic (chromium) oxide, chrome green — Chrom (III)-oxyd, Chromioxyd, Chromgrün

C. cz. 151,99

Własności

Jasno lub ciemnozielony proszek. Krystaliczny, otrzymany przez prażenie w wysokiej temp., jest czarny z metalicznym połyskiem, lecz po roztarciu na proszek — zielony. Gęstość 5,21, tt. ok. 2000 °C. Ma własności magnetyczne. Prażony Cr_2O_3 nie rozpuszcza się w wodzie, kwasach i zasadach.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY HKXП 1273-43[1]		B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość Cr_2O_3 min., %	99,0	99,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje rozp. w H_2O			0,3
2) straty prażenia w temp. 600°C			0,5
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,2
4) chlorki (Cl)			0,01
5) bezwodnik chromowy (CrO_3)	0,005	0,01	

[1] C. L. Rollinson i J. C. Bailar, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 197.

Otrzymywanie

1) 200 g sproszkowanego [1] $K_2Cr_2O_7$ dobrze miesza się z 32 g sproszkowanego cukru (pudru), mieszaninę umieszcza na żelaznej blasze pod wyciągiem, dodaje kilka kropli alkoholu i ostrożnie zapala. W wyniku burzliwej reakcji redukcji tworzy się Cr_2O_3, który ługuje się wodą zawierającą nieco CH_3COOH i przemywa wodą, aż przesącz będzie bezbarwny. W końcu suszy się w temp. 120 °C. Uzyskuje się 100 g (98%) preparatu.

2) Preparat w postaci bardzo pulchnego proszku uzyskuje się przez termiczny rozkład $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

3) Cr_2O_3 można także uzyskać przez prażenie wodorotlenku chromowego. Przy utracie ostatniej cząsteczki wody (z wodzianu $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$) następuje samorzutne rozżarzenie się masy, co związane jest z przejściem ze stanu bezpostaciowego w stan krystaliczny.

Chromowy wodorotlenek

$Cr(OH)_3$

Chromium oxydatum hydricum — Гидрат окиси хрома (III), гидроокись хрома (III) — Chromic (chromium) hydroxide — Chrom (III) -hydroxyd, Schmaragdgrün

C. cz. 103,02

Własności

Szaroniebieski lub szarozielony proszek bezpostaciowy, nierozp. w wodzie. Zwykle jest uwodniony, o wzorze $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$, gdzie $n = 2—4$. Własności zależą od metody otrzymywania. Świeżo strącony rozpuszcza się w kwasach oraz w zasadach tworząc chrominy. Suszony nad H_2SO_4 przechodzi w $Cr(OH)_3 \cdot 2H_2O$. W temp. 100 °C traci te 2 cząsteczki wody i tworzy $Cr(OH)_3$. Odwodniony w temp. 220 °C w strumieniu H_2 tworzy $Cr_2O_3 \cdot H_2O$, nierozp. w kwasach. Silnie prażony rozżarza się i przemienia w Cr_2O_3.

Wymagania techniczne wg GOST 4196-48 dla $Cr(OH)_3 \cdot 2H_2O$ gatunku cz.

Zawartość Cr_2O_3, %	43—54
Straty prażenia, %	45,3—57
Największa ilość zanieczyszczeń, %	
1) substancje nierozp. w HCl	0,05
2) chlorki (Cl)	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,2
4) żelazo (Fe)	0,003
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,3

Otrzymywanie

1) 12 g fioletowego $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ rozpuszcza się w 500 ml wody i dodaje 100 ml 2 n NH_4OH. Gdy osad opadnie, ciecz zlewa się, zawiesinę sączy przez

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 558.

sączek membranowy (przeponowy) i przemywa w celu usunięcia NH_4Cl, po czym suszy na powietrzu. Uzyskany jasno-niebiesko-zielony osad $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ tworzy z kwasami znów fioletowe roztwory.

2) Z 12 g zielonego $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ w ten sam sposób [1] można uzyskać ciemno-niebiesko-zielony osad $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$, tworzący z kwasami zielone roztwory.

3) 160 g CrO_3 rozpuszcza się [2] w 2 l wody i stale mieszając dodaje 8 porcji alkoholu po 10 ml, w odstępach 5 min *(pod wyciągiem!)*. Po upływie 4 godz w ten sam sposób dodaje się jeszcze 80 ml alkoholu. Ciecz gotuje się przez 16 godz stosując chłodnicę zwrotną i mieszając, aby uniknąć podrzucania cieczy. W końcu ciemnobrunatny osad sączy się na dużym lejku Büchnera i nie przemywając suszy w temp. 110 °C. Uzyskuje się 145—150 g żelu. Z przesączu można jeszcze uzyskać (przez odparowywanie) 30—35 g żelu. Przesączu można też użyć zamiast wody do rozpuszczania CrO_3. Preparat po wysuszeniu ma postać błyszczących, czarnych grudek o własnościach katalitycznych (dehydratacja alkoholu, hydrogenacja olefin itd) silniejszych w porównaniu z żelem otrzymanym przez strącanie.

4) Otrzymywanie $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$ z $Na_2Cr_2O_7$ przez redukcję formaliną w obecności HCl do $CrCl_3$ i strącanie NH_4OH (p. odsyłacz [3]).

Cyjanowodorowy kwas

HCN

(Kwas pruski)

Acidum hydrocyanicum — Цианистоводородная (синильная) кислота — Hydrocyanic (prussic) acid — Cyanwasserstoffsäure, Blausäure

C. cz. 27,026

Własności

Bezbarwny gaz lub ciecz o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów, *silnie trujący*. Gęstość względem powietrza 0,941, gęstość cieczy 0,715 (0 °C), 0,691 (18 °C). Tt. —13,24 °C, tw. 25,70 °C, temp. kryt. 183,5 °C. Jest b. słabym kwasem ($K = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$ w temp. 25 °C). Rozp. w wodzie [4], akoholu i eterze. Pali się niebieskim płomieniem.

Wymagania techniczne wg GOST 10346-63 dla techn. HCN

Zawartość HCN min, %	97,5
Stabilizator (H_2SO_4 lub H_3PO_4), %	0,2—0,4

Nieznaczna opalescencja może być spowodowana obecnością siarczanu lub fosforanu żelaza.

[1] A. Hantzsch i E. Torke: Z. *anorg. Chem.* **209**, 75 (1932).
[2] R. F. Ruthruff, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 190.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 557.
[4] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 131.

Otrzymywanie

1) Z NaCN i H_2SO_4. Do kolby z długą szyjką wlewa się [1] 1000 g stęż. H_2SO_4, 400 ml wody i 20 g $FeSO_4$, ogrzewa na łaźni wodnej do temp. 90 °C, a następnie ostrożnie kroplami wlewa się z rozdzielacza roztwór 1000 g techn. NaCN w 1200 ml wody. Mniej więcej po upływie 1—1,5 godz kończy się reakcja. Łaźnię ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tym stanie przez 0,5 godz. Para wodna i HCN przechodzi przez chłodnicę do kolbki zawierającej 20 ml 2 n H_2SO_4, a następnie do drugiej kolbki zawierającej 200 g $CaCl_2$ na warstwie waty szklanej. Obie kolbki utrzymuje się w temp. 50 °C. Osuszony HCN kondensuje się w kolbce chłodzonej mieszaniną soli i lodu. Dla pewności za tą kolbką umieszcza się jeszcze drugą kolbę, również chłodzoną mieszaniną oziębiającą. Oczywiście aparaturę umieszcza się pod dobrze działającym wyciągiem. Uzyskuje się 550 g HCN.

U w a g a. *Przy pracy z HCN należy zachować jak najdalej posuniętą ostrożność. Wdychanie par HCN lub dostanie się HCN do ranki na skórze grozi śmiercią.* Pierwsza pomoc, p. Kalendarz Chemiczny, część II-2, str. 136.

2) Z $K_4Fe(CN)_6$ i H_2SO_4 zgodnie z reakcją

$$K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 6\,HCN$$

W dużej kolbie [2] zalewa się sproszkowany $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ mieszaniną 160 g stęż. H_2SO_4 i 250 g wody. Kolbę ogrzewa się niezbyt mocno. HCN przepływa najpierw przez 3 U-rurki z $CaCl_2$, całkowicie zanurzone w łaźni o temp. 40 °C, przez kurek trójdrożny (pozwalający w razie potrzeby wypuścić gaz do wyciągu) i chłodnicę do kolby silnie chłodzonej. W chłodnicy i kolbie HCN kondensuje się. Kondensat oczyszcza się przez trzykrotną destylację, przy czym zawsze odbiera się frakcję środkową. Jeśli potrzebny jest HCN specjalnie czysty, destyluje się w próżni.

3) HCN można też otrzymać przepuszczając [3] suchy, czysty H_2S w temp. 30—40 °C przez warstwę krystalicznego $Hg(CN)_2$.

4) Przechowywanie HCN. Przy przechowywaniu należy do HCN dodać 2 krople stęż. HCl, który zapobiega rozkładowi. Korek butelki należy zabezpieczyć drutem. Butelkę przechowywać w lodówce.

Cyna

Sn

Stannum — Олово — Tin — Zinn

C. at. 118,69

Własności

Istnieje w 3 odmianach: jako cyna szara α, biała β i rombowa γ. Szara cyna, trwała poniżej 13,2 °C, jest szarym proszkiem krystalicznym (układ

[1] U. Hofmann, p. Brauer, tłum, ros., str. 320; Kariakin i Angiełow, str. 306.
[2] L. Gattermann: *Ann.* 357, 318 (1907).
[3] J. R. Patington i M. F. Carrol: *Phil. Mag.* [6], **49**, 665 (1925).

regularny) o gęstości 5,765 (13 °C). Cyna biała jest metalem srebrzystobiałym, miękkim, kowalnym, o gęstości 7,278 (13 °C) i tt. 231,8 °C. W niskich temp. powoli przemienia się w cynę szarą, a temp. > 161 °C w rombową (γ). Ta ostatnia jest krucha i daje się proszkować (najlepiej w temp. 200 °C). Cyna biała przy zginaniu chrzęści. Należy do układu tetragonalnego. Wrze w temp. 2000 °C (dane są bardzo rozbieżne: 2190 do 2362 °C).

W temp. pokojowej cyna nie zmienia się na powietrzu. W rozcieńczonym HCl czy HNO_3 rozpuszcza się b. powoli, szybko w stęż., gorącym HCl. Stęż. HNO_3 (1,4) utlenia cynę do nierozpuszczalnego kwasu metacynowego, ale b. stęż. HNO_3 nie działa na cynę. Rozpuszcza się w gorącym H_2SO_4 i w wodzie królewskiej; powoli rozpuszcza się w zimnych, a prędzej w gorących roztworach alkaliów, tworząc cyniany. Kwasy organiczne w nieobecności powietrza nie działają na cynę.

Wymagania techniczne dla wyrobów hutniczych

Gatunek	PN-60/H-82204 Sn 99,90. cecha Sn00[1]	GOST 860-60 OB Cz-000	O 1 p. cz.[2]
Zawartość Sn min., %	99,90	99,999	99,915
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) arsen (As)	0,015	0,0001	0,01
2) żelazo (Fe)	0,009	0,0001	0,009
3) miedź (Cu)	0,01	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01
4) ołów (Pb)	0,04	$1 \cdot 10^{-5}$	0,025
5) bizmut (Bi)	0,01	$5 \cdot 10^{-6}$	0,025
6) antymon (Sb)	0,015	$5 \cdot 10^{-5}$	0,015
7) siarka (S)	0,01	—	0,01
8) łącznie zanieczyszczeń	0,10[3]	0,001[4]	0,085

Wymagania techniczne dla odczynnika chemicznego

Gatunek	PN-54/C-80059 Cz. d. a.	PN-54/C-80059 Cz.	TY OPY 55-56 TY OPY 56-56 Cz. d. a	TY OPY 55-56 TY OPY 56-56 Cz.	B. D. H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) ołów (Pb)	0,01	0,02	0,04	0,25	0,01	0,01
2) miedź (Cu)	0,003	0,006	0,01	0,03	0,0025	0,003
3) żelazo (Fe)	0,007	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
4) cynk (Zn)	0,002	0,004	0,007	0,01		0,002
5) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,015	0,02	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$
6) antymon (Sb)			0,015	0,1	0,025	
7) bizmut (Bi)			0,01	0,05	0,002	0,005
8) obce metale łącznie,					0,04	

[1] Innych gatunków nie podaję. Do normy wprowadzono zmiany, p. Biuletyn PKN., Nr 12/63, poz. 148. Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-53/H-04790.

[2] Innych gatunków nie podaję. Norma GOST 9723-61 podaje wymagania dla cyny w proszku (do ceramiki metalowej) gatunku P O o zawartości 99,5% Sn. Analizę chemiczną Sn wykonuje się wg GOST 5637-56, a cyny wysokiej czystości wg GOST 10236-62.

[3] Zawartość Zn oraz Al nie przekracza 0,002%.

[4] Produkt gatunku OW Cz-000 może jeszcze zawierać: Zn najwyżej $3 \cdot 10^{-5}$%, Al do $3 \cdot 10^{-4}$%, Ga do $5 \cdot 10^{-5}$%, Ag do $5 \cdot 10^{-6}$%, a Au, Co i Ni najwyżej po $1 \cdot 10^{-5}$%.

Otrzymywanie

1) Do roztworu 240 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w wodzie dodaje się [1] 120 g sproszkowanej cyny. Gdy cyna rozpuści się, wypierając Cu, i roztwór stanie się bezbarwny, sączy się i poddaje elektrolizie. Dobre wyniki uzyskuje się stosując roztwór o składzie: 50 g $SnSO_4$, 50 g Na_2SO_4, 10 g metakrezolu $C_6H_4(OH)CH_3$, 10 g kleju stolarskiego i 30—50 g H_2SO_4 za 1 l wody. Stosuje się elektrody cynowe, gęstość prądu 1,5—2,5 A/dcm^2, napięcie 0,6—0,8 V przy odległości elektrod 5 cm, temp. 18—20 °C. W czasie elektrolizy roztwór należy mieszać.

Uzyskany metal jest bardzo czysty. Zawiera **99,995%** Sn i tylko tysięczne części procentu As i Sb.

2) Nie mniej czysty metal uzyskuje się poddając elektrolizie 30-proc. roztwór $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.) przy użyciu elektrod grafitowych 8 × 2 cm. Gęstość prądu 0,12 A/cm^2, napięcie 5 V, temp. ok. 30 °C, odstęp między elektrodami 8 cm. Cynę uzyskuje się w postaci proszku, który od czasu do czasu usuwa się bagietką z elektrody. W ciągu godziny uzyskuje się ok. 3 g Sn. Gdy wydzieli się 80% metalu (znajdującego się pierwotnie w roztworze), przemywa się go wodą i stapia w tyglu porcelanowym. Zawiera jedynie 0,005% zanieczyszczeń.

3) Cyna w proszku. Cynę roztapia się i wylewa do podgrzanego moździerza. Gdy skrzepnie zaraz rozgniata się tłuczkiem na proszek. Dobrze jest moździerz podgrzać do temp. 200 °C.

4) Cyna szara α. Opiłki białej cyny β zwilża się [2] 10-proc. roztworem $(NH_4)_2SnCl_6$ w bezw. alkoholu i jeżeli można dodaje nieco cyny α. Po kilku dniach przechowywania w lodówce w temp. —5 °C następuje przemiana cyny β w α. Otrzymany proszek przemywa się starannie rozc. HCl, alkoholem i eterem. Suszy w eksykatorze próżniowym w niskiej temp.

5) Gąbczasta cyna. 200 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się [3] w 3 l wody, roztwór ten wlewa do roztworu złożonego z 2 l 30-proc. NaOH, 3 l wody i 30 g KCN i wstawia paski blachy cynkowej. Wydzieloną cynę przemywa się dokładnie wodą.

6) Amalgamat cyny. Dla otrzymania ciekłego amalgamatu ogrzewa się maks. 8 g Sn z 100 g Hg pod warstwą kwasu solnego.

W celu otrzymania stałego amalgamatu ogrzewa się pod dobrym wyciągiem na łaźni piaskowej 6,5 cz. rtęci i stopniowo dodaje 14 cz. wiórów Sn. Po rozpuszczeniu się Sn, stop oziębia się i gdy skrzepnie, rozbija prętem szklanym na grudki.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

Roztwór A. Do 10 g Sn wlewa się 25 ml wody i 50 ml HCl, a następnie małymi porcjami (lecz tak, aby zawsze był mały nadmiar Cl_2) $KClO_3$, aż Sn rozpuści się, chłodząc w razie potrzeby. Następnie dodaje się jeszcze 0,5 g $KClO_3$, zagotowuje w celu usunięcia Cl_2, chłodzi i rozcieńcza do 100 ml.

Roztwór B. Do 50 ml roztworu A dodaje się 25 g $H_2C_4H_4O_6$ i tyle (ok. 100 ml) 5 n NH_4OH, aby roztwór był wyraźnie alkaliczny; roztwór przelewa do rozdzielacza, 3 razy wytrząsa się z 0,1-proc. roztworem ditizonu w $CHCl_3$ biorąc porcje po 10 ml,

[1] Kariakin i Angiełow, str. 435.
[2] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 645.
[3] Vanino, t. I, str. 587.

usuwa każdą warstwę $CHCl_3$ i przemywa ją 10 ml 5-proc. $H_2C_4H_4O_6$ zalkalizowanego amoniakiem. Połączone ekstrakty chloroformowe odparowuje się, dodaje 1 ml H_2SO_4, ogrzewa do pojawienia się dymu, dodaje po kropli 0,5 ml HNO_3, znowu ogrzewa do pojawienia się dymu, chłodzi, rozpuszcza w 10 ml wody, dodaje 10 g NH_4CH_3COO, 5 ml 5 n NH_4OH i rozcieńcza do 50 ml.

1. Żelazo. 1 ml roztworu A rozcieńcza się do 10 ml, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza i dodaje 5 ml 7,5 m NH_4SCN. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż próby zawierającej 0,01 mg Fe^{3+} i wykonanej jak z roztworem A.

2. Ołów. Do 10 ml roztworu B dodaje się 5 ml 5 n NH_4OH, 1 ml 1,5 m KCN, 35 ml wody i 2 krople 0,5 m Na_2S. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie tak samo wykonanej, lecz z 10 ml roztworu zawierającego 0,1 mg Pb^{2+} i 2 g NH_4CH_3COO.

3. Miedź. Do 10 ml roztworu B dodaje się 2 ml 5 n CH_3COOH, 3 krople pirydyny, 1 ml 7,5 m NH_4SCN i 2 ml $CHCl_3$, silnie wstrząsa i czeka, aż ciecz się rozwarstwi. Zabarwienie warstwy $CHCl_3$ nie powinno być ciemniejsze niż w próbie wykonanej tak samo, ale z roztworem zawierającym w 10 ml 0,025 mg Cu^{2+} i 2 g NH_4CH_3COO.

4. Bizmut. Do 10 ml roztworu B dodaje się 10 ml 5 n H_2SO_4, 0,05 g Na_3N, potem 1 ml 1 m KJ, wstrząsa, dodaje 2 ml $CH_3COOC_2H_5$, znowu wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie warstwy $CH_3COOC_2H_5$ powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo z 10 ml roztworu zawierającego 0,02 mg Bi^{3+} i 2 g NH_4CH_3COO.

5. Obce metale łącznie. 2,5 g Sn ogrzewa się z 15 ml HNO_3 na łaźni wodnej, aż Sn utleni się, odparowuje do sucha, chłodzi, ługuje przez 5 min 3 ml 5 n HNO_3 i 30 ml wody, sączy. Przesącz odparowuje się do sucha i praży. Osadu może być maks. 1 mg.

6. Arsen. Do 20 ml roztworu A dodaje się 15 ml HCl i kilka kropli 33-proc. $SnCl_2$ (str. 261) i oddestylowuje 25 ml cieczy. Resztę zachowuje się do próby 7, a do destylatu daje 40 ml wody i oznacza As (str. 244). Plama może odpowiadać maks. 0,01 mg As.

7. Antymon. Do pozostałości z próby 6 dodaje się 2 g $H_2C_4H_4O_6$, 10 ml HCl i rozcieńcza wodą do 100 ml. Wkłada się luźnie zwinięty kawałek (15 × 100 mm) folii Cu, którą uprzednio oczyszczono z tłuszczu i wytrawiano HNO_3 (1 : 1) tak długo, aż nastąpiła umiarkowana reakcja, a w końcu przemyto wodą. Roztwór gotuje się przez 1 godz uzupełniając wyparowaną wodę. Folia nie powinna bardziej ściemnieć niż wtedy, gdy postąpi się z nią tak samo dając do roztworu zawierającego 13 ml HCl, 2 g $H_2C_4H_4O_6$ i 0,5 mg Sb.

Cynawy chlorek

$SnCl_2$ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$

Stannum chloratum — Хлористое олово, хлорид олова (II) — Stannous chloride (tin dichloride) — Zinnchlorür, Stannochlorid, Zinn (II)-chlorid

C. cz. 189,60; C. cz. 225,63

Własności

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ — bezbarwne, igiełkowate kryształy o gęstości 2,71 (15 °C), topniejące w temp. 37,7 °C, rozkładające się przy silniejszym ogrzaniu. Na powietrzu absorbują tlen i tworzą nierozp. tlenochlorek. W 100 g wody roz-

puszcza się 118,7 g soli w temp. 0 °C; z większą ilością wody tworzą sól zasadową. Rozp. w rozcieńczonym i stęż. HCl, alkoholu, lod. kw. octowym, roztworach alkaliów.

$SnCl_2$ — biała, o tłustym połysku, krystaliczna (rombowa) substancja, stosunkowo odporna na działanie powietrza. Gęstość 3,95, tt. 247 °C, tw. 606 °C (wg Baudlera). Łatwo rozp. w wodzie (w 100 g wody rozpuszcza się 83,9 g $SnCl_2$ w temp. 0 °C, a 263 g w temp. 15 °C [1]). Dobrze rozp. w bezw. alkoholu, acetonie, octanie etylowym, alkoholu amylowym, eterze.

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-371[2]		B. D. H.	E. Merck	ZN-60/MPCh/N-906	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	Cz. d. a.	Cz.
Sól	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$				$SnCl_2$	
Zawartość głównego składnika, min., %	97,0	95,0	97		98,0	97,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w etanolu				0,01		
2) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,01		0,005	0,02	0,05
3) siarczany (SO_4)	0,003	0,01	0,005	0,003	0,005	0,01
4) metale strącalne H_2S w środowisku alkalicznym (Pb)	0,02	0,1	0,005	0,005	0,02	0,1
5) żelazo (Fe)	0,003	0,01	0,005	0,002	0,006	0,02
6) arsen (As)	wg przep.[3]		0,0002	0,0002	wg przep.[4]	
7) amon (NH_4)				0,0015		
8) metale alkaliczne, wapń i magnez (siarczany)	0,02	0,1	0,1	0,05	0,03	0,1

Otrzymywanie

1) Uwodniony $SnCl_2$. 70 g granulowanej Sn rozpuszcza się [5] w platynowej parownicy (Pt działa katalitycznie) w 180 ml HCl (1,14; cz.), gotując dopóty, dopóki Sn się nie rozpuści. Roztwór sączy się, przesącz odparowuje, najlepiej w próżni, aż oziębiona próbka cieczy będzie krystalizować. Ciecz chłodzi się lodem, kryształy dobrze odsącza i przenosi do słoja z doszlifowanym korkiem. Z ługu pokrystalicznego uzyskuje się przez odparowywanie dalszą porcję kryształów. Łącznie uzyskuje się 110—120 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ o czystości cz. d. a.

2) Bezwodny $SnCl_2$. Do 204 g bezwodnika kwasu octowego [6] (99—100%) w zlewce o poj. 600 ml dodaje się 226 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, mieszając przy tym. Natychmiast zachodzi reakcja i wydziela się tyle ciepła, że bezwodnik wrze (wyciąg!). Po 90 min. odsącza się kryształy $SnCl_2$, dwukrotnie przemywa suchym eterem porcjami po 50 ml i dalej suszy w eksykatorze próżniowym. Wydajność prawie ilościowa (189 g). W razie potrzeby można przedestylować w wysokiej próżni w aparaturze z trudno topliwego szkła lub kwarcu.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 151.
[2] Takie same są wymagania wg GOST 36-40.
[3] 5 g prep. rozpuszcza się w 10 ml HCl (1,19; ch. cz.) ogrzewając do wrzenia. Po upływie 50 min przyrządza się drugi taki sam roztwór i zaraz oba porównuje. Pierwszy roztwór nie powinien być ciemniejszy od drugiego.
[4] Jak w odnośniku [2] z tym, że do drugiego roztworu bierze się 6 g $SnCl_2$.
[5] Kariakin i Angiełow, str. 440.
[6] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 646.

Bezwodny $SnCl_2$ można też otrzymać przez [1] odwadnianie $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. W tym celu 200 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.) topi się i podwyższa powoli temp. do 120—125 °C, mieszając przy tym ciecz. Ciecz gęstnieje, zamienia się w ciastowatą masę, potem w grudki, które rozdrabnia się. Temp. podwyższa się do 130 °C, produkt proszkuje i dalej suszy w suszarce w temp. 130—135 °C (ok. 2 godz.) do stałego ciężaru. Chłodzi się w eksykatorze. Aby preparat był zupełnie bezwodny, trzeba przechowywać go w eksykatorze przez 10 dni nad H_2SO_4. Uzyskuje się 165 g $SnCl_2$ gatunku cz. d. a.

3) Roztwór $SnCl_2$ do prób na As [2]. 25 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się [3] w 150 ml eteru. Gdy większa część soli rozpuści się, dodaje się tyle 25-proc. HCl (ok. 20 ml), aby roztwór był klarowny. Ciecz klarowną zlewa się do butelki.

Do cieczy badanej na As dodaje się kilka kropli stęż. roztworu $(NH_4)_2MoO_4$, 5 ml HCl i 5 ml odczynnika Bettendorffa, dobrze miesza i wstawia na kilka minut do wody o temp. 40 °C. Dodaje się kilka ml alkoholu amylowego i wstrząsa. W obecności As alkohol zabarwia się na niebiesko. Czułość reakcji: 1 mg As na 1 l cieczy.

Badanie czystości $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (wg E. Mercka)

1. Zawartość $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 2 ml HCl (1,125) i 50 ml wody, dodaje 5 g soli Seignette'a i $NaHCO_3$ do odczynu zasadowego (wobec lakmusu). Miareczkuje się 0,1 n J_2 używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n J_2 = = 0,011281 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i 20 ml 24,8-proc. HCl, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu może być maks. 1 mg.

3. Substancje nierozp. w alkoholu. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml alkoholu i 5 ml HCl (1,19), sączy, osad przemywa mieszaniną złożoną z 50 ml alkoholu i 2,5 ml HCl, potem 50 ml alkoholu i suszy w temp. 105 °C. Osadu powinno być mniej niż 1 mg.

4. Siarczany. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 1 ml 24,8-proc. HCl i 19 ml wody, dodaje 2 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 3 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w 20 ml roztworu zawierającego $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} i 0,2 ml HCl po dodaniu 2 ml $BaCl_2$.

5. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 5 ml 30-proc. H_2O_2, odparowuje do sucha, dodaje 1 g NH_4NO_3 i praży na łaźni piaskowej, aż ustanie wydzielanie się białych dymów, chłodzi, rozciera z 0,5 ml HNO_3 (1,40) i 15 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i sączy. Do 10 ml przesączu daje się 1 ml NaOH (1,170) i 1 ml Na_2S [4]. Zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie do której dodano $5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Substancje niestrąc. przez H_2S (metale alkaliczne). 4 g preparatu rozpuszcza się w 2 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, rozcieńcza do 200 ml, nasyca H_2S do zupełnego strącenia Sn i sączy przez sączek przemyty 100 ml 2,5-proc. HCl. 100 ml przesączy odparowuje się z 0,5 ml 16-proc. H_2SO_4 do sucha i praży (do stałego ciężaru). Osadu powinno być mniej niż 1 mg. Zachowuje się do próby 7.

7. Żelazo. Osad z próby 6 odparowuje się z 1 ml 9-proc. HNO_3 do sucha, osad rozpuszcza w 1 ml HNO_3 oraz 29 ml wody i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone

[1] Kariakin i Angiełow, str. 440.
[2] Odczynnik Bettendorffa. Inny przepis, p. odnośnik [2] na str. 841.
[3] Vanino, t. I, str. 593; p. też Kariakin i Angiełow, str. 440
[4] 5 g Na_2S rozpuszcza się w 10 ml wody i 30 ml gliceryny.

zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto $4 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+} zamiast osadu.

8. Sole amonowe. 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 10 ml NaOH wolnego od N (1,3), rozcieńcza do 150 ml i ok. 75 ml cieczy oddestylowuje do odbieralnika zawierającego 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4. Destylat rozcieńcza się do 100 ml. Do 50 ml roztworu dodaje się 2 ml NaOH (1,3) i 1 ml odczynnika Nesslera, wstrząsa i pozostawia na 10 min. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie, do której zamiast preparatu wzięto $1,5 \cdot 10^{-5}$ g NH_4^+.

9. Arsen. 11 g preparatu ogrzewa się przez 15 min na łaźni wodnej z 10 ml HCl (1,19) i 3 ml NaH_2PO_2 (20 g $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ rozp. się w 40 ml wody, wlewa do 180 ml stęż. HCl i ciecz zlewa znad wydzielonych kryształów). Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej z 5 ml wody zawierającej $2 \cdot 10^{-5}$ g As i 1 g preparatu (zamiast 11 g).

Cynawy siarczan

$SnSO_4$

Stannum sulfuricum oxydulatum — Сернокислое закисное олово, сульфат олова (II) — Stannous sulphate (sulfate) — Stannosulfat, Zinn (II)-sulfat

C. cz. 214,75

Własności

Biały proszek lub drobne, bezbarwne kryształki, rozkładające się w temp. 360 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 18,8 g w temperaturze 19 °C, a 18,3 g w temp. 100 °C. Z wodnych roztworów wydziela się z czasem osad soli zasadowej. Rozpuszcza się w rozc. H_2SO_4.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY MXП 2923-51[1]		TWT/POCh/Wyr/32/63	
	Cz. d a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $SnSO_4$ min., %	99	97	99	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,02	0,005	0,02
2) substancje strącalne H_2S (Pb)	0,02	0,05	0,02	0,05
3) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,005	0,01

Otrzymywanie [2]

Do 120 g granulowanego Sn dodaje się 65 ml wody, 65 ml H_2SO_4 (1,84) i mieszaninę gotuje przez kilka godzin, aż ustanie reakcja. Roztwór zlewa się, a pozostałość ogrzewa z 250 ml wody w celu rozpuszczenia $SnSO_4$. Oba

[1]) Oprócz tego: wolny H_2SO_4 (1 lub 3%), substancje niestrącalne H_2S (SO_4) (0,02 lub 0,1%) i arsen (As) wg przep. (w gatunku cz. d. a.).

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 438.

roztwory sączy się i przesącze odparowuje w próżni, aż otrzyma się gęstą masę, którą odsącza się, przemywa 2 razy alkoholem i suszy. Uzyskuje się 130 g (wydajność 60%).

$SnSO_4$ można też otrzymać działając cyną na roztwór $CuSO_4$ (p. metoda 1, str. 235).

Cynawy tlenek

SnO

Stannum oxydulatum — Закись олова, окись олова (II) — Stannous oxide, tin monoxide — Zinnoxydul, Stannooxyd, Zinn (II)-oxyd

C. cz. 134,69

Własności

Niebieskoczarna, czasem ciemnozielona lub ciemnofioletowa o połysku metalicznym, krystaliczna substancja utleniająca się na powietrzu powyżej temp. 220 °C z utworzeniem SnO_2. Ogrzewana w gazie obojętnym w temp. ok. 400 °C ulega dysproporcjacji (samoutlenianiu i redukcji) na Sn i Sn_3O_4. Gęstość 6,32. Powyżej 1000 °C atakuje materiały krzemionkowe tworząc krzemian cynawy. Nierozp. w wodzie, rozp. w kwasach z utworzeniem soli cynawych.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/N-834		BTY MXII 2932-51[1])	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	An. reag.
Zawartość SnO min., %	95,0	88,0	88	
Największa ilość zanieczyszczeń ,%:				
1) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,05	0,05	
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,010
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,01	0,005
4) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,05	0,05	0,03
5) żelazo (Fe)	0,005	0,01		0,005
6) amon (NH_3)	0,002	0,005	0,005	
7) arsen (As)	0,001	0,003		0,001
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,3		0,30

Otrzymywanie

1) 60 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ stapia się[1]) w porcelanowym tyglu z 74,1 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, stop po ochłodzeniu ługuje wodą, osad odsącza, przemywa alkoholem i eterem. Uzyskuje się SnO barwy czarnej.

Preparat tej barwy można uzyskać i bez stapiania[2]). $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się w możliwie małej ilości gorącego, stęż. HCl, dodaje małymi porcjami roztwór Na_2CO_3, aż ciecz będzie mieć odczyn zasadowy (wobec papierka fenoloftaleinowego) i ciecz gotuje przez 2—3 godz na łaźni napełnionej nasyc. roztworem NaCl (110 °C). Niebieskoczarny osad SnO przemywa się przez kilkakrotną dekantację wodą i suszy w temp. 110 °C. Wydajność ok. 80%.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 437.
[2]) M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 653.

2) Do roztworu $SnCl_2$ wlewa się [1] NH_4OH. Biały osad $Sn(OH)_2$ przemywa się wodą przez dekantację, po czym zawiesinę wodną ogrzewa do wrzenia i dodaje kryształ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Osad zabarwia się na kolor różowoczerwony, a po kilku minutach gotowania staje się zielony lub fioletowy. Przez dodanie $SnCl_2$ utworzył się Sn(OH)Cl, który łatwo rozkłada się na SnO i HCl, a HCl znowu tworzy z $Sn(OH)_2$ cząsteczki Sn(OH)Cl.

Cynk

Zn

Zincum — Цинк — Zinc — Zink

C. st. 65,37

Własności

Niebieskawobiały metal, krystalizujący w układzie heksagonalnym. Gęstość obliczona z danych rentgenowskich 7,130 (25 °C). Oznaczona eksperymentalnie wynosi 7,120 do 7,143 (wg różnych autorów). Tt. 419,4 °C, tw. 907 °C. Twardość wg skali Mohsa 2,5. W suchym powietrzu nie zmienia się, w wilgotnym pokrywa się warstewką zasadowych węglanów. Handlowy Zn ogrzany do temp. 100—150 °C staje się kowalny, w temp. 210 °C kruchy i daje się proszkować. W powietrzu pali się niebieskozielonym płomieniem. Zachowanie się chemiczne Zn zależy od jego czystości. Jeśli np. 99,988-proc. Zn rozpuści się po pewnym czasie całkowicie w 0,1 n HCl, to 99,995-proc. Zn rozpuści się w tym czasie tylko w 53%, a jeszcze czystszy w 0,02%. Rozpuszcza się w HNO_3, powoli w CH_3COOH i NH_4OH, łatwo w roztworach KOH i NaOH (szczególnie w obecności proszku Fe).

Wymagania techniczne dla cynku hutniczego

Gatunek	PN-55/H-82200 [2]			GOST 3640-47 [3]	
	Rektyfikowany		Elektrolityczny	CW [4]	CO
Znak	ZN 99,99 NO [4]	ZN 99,98 NO1	ZN 99,97 EO1		
Zawartość, %:					
Zn, min.	99,99	99,98	99,97	99,99	99,96
Pb, maks.	0,005	0,010	0,015	0,005	0,015
Fe, maks.	0,003	0,005	0,005	0,003	0,010
Cd, maks.	0,003	0,005	0,005	0,002	0,010
Cu, maks.	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Sn, maks.	0,001	0,001	0,001		
Zanieczyszczeń łącznie [5] %, do	0,01	0,02	0,03	0,01	0,04

[1] Kariakin i Angiełow, str. 437.

[2] Dane podano tylko dla gatunków najczystszych. Zmiana normy. p. Biuletyn P.K.N. 2/57, poz. 7. Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-53/H-04800. W opracowaniu jest nowelizacja tej normy.

[3] Tylko dla gatunków najczystszych. Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 2085-56.

[4] Do produkcji czystych odczynników.

[5] Zawartości Al do 0,002% nie wlicza się do sumy zanieczyszczeń.

Wymagania techniczne dla cynku jako odczynnika (granulki bez As)

	PN-63/C-80093	GOST 989-62		B.D.H.[1])	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Ch. cz.	Cz. d. a.	AnalaR	reinst
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2SO_4	0,04	0,04	0,04	wg przep.	
2) związki siarki (SO_4)	0,002	0,0001(S)	0,0001		wg przep
3) związki fosforu (PO_4)	0,0005	0,0005(P)	0,0005		wg przep
4) arsen (As)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
5) substancje redukujące $KMnO_4$ (Fe)	0,005			0,0008(O)	0,028
6) żelazo (Fe)		0,002	0,004	0,002	
7) ołów (Pb)		0,003	0,005	0,002	
8) przydatność do oznaczenia As	wg przep.	wg przep.		wg przep.	wg przep.

U w a g a. *Pył cynkowy zawiera 90, a czasem tylko 80% Zn, 5—15% ZnO, zawsze Zn_3N_2 w ilości do 0,4%. Np. pył cynkowy wg B. D. H. powinien zawierać co najmniej 90% Zn, a najwyżej 0,004% Fe, 0,0015% substancji utlenialnych.*

Otrzymywanie

1) Cynk bez As[2]). Przyrządza się roztwór 290 ml H_2SO_4 (1,84) w 3050 ml wody i stopniowo dodaje (pod wyciągiem!) 360 g Zn. Większość As uchodzi przy tym w postaci AsH_3. Ciecz ogrzewa się do temp. 70 °C i gdy ustanie wydzielanie się H_2 dodaje 1200 ml wody.

Do 50 ml tego roztworu dodaje się 4 g Na_2CO_3; osad $ZnCO_3$ przemywa się 3 razy wodą biorąc jej po 300 ml.

Rozpuszcza się 7,5 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ w 50 ml wody, zakwasza 1 ml H_2SO_4 (ch. cz.) i kroplami dodaje 1 ml 30-proc. H_2O_2, utleniając sól żelazawą do żelazowej (próbka roztworu nie powinna dawać niebieskiego osadu z $K_3Fe(CN)_6$).

Do otrzymanego roztworu $ZnSO_4$ wlewa się roztwór $Fe_2(SO_4)_3$, dodaje wilgotny osad $ZnCO_3$ i energicznie mieszając ogrzewa do temp. 30—40 °C. Strąca się $Fe(OH)_3$, który porywa ze sobą zanieczyszczenia (As, P i Sb). Po przesączeniu roztwór elektrolizuje się. Za katodę służy płytka Al lub Zn (ch. cz.) o powierzchni 75 cm^2 (z każdej strony), za anodę 2 płytki z techn. cynku, każda o powierzchni 75 cm^2, otoczone osłonką z tkaniny i umieszczone z obu stron katody w odległości 2—3 cm. Stale mieszając przepuszcza się prąd o napięciu 6 V i gęstości zależnej od temp. elektrolitu:

t, °C	10	20	30	37	43
Gęstość prądu, A/cm^2	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04

W ciągu godziny wydziela się ok. 7 g Zn (przy gęstości 0,04 A/cm^2). Wydajność 75—85%. Gdy wydzieli się 220 g Zn, należy elektrolit oczyścić stosując $Fe_2(SO_4)_3$ i $ZnCO_3$.

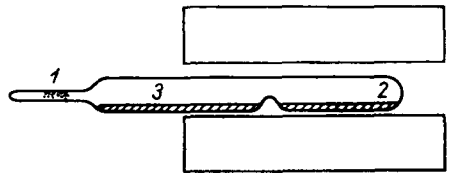
[1]) Cynk aktywowany miedzią bada się tylko na zawartość zanieczyszczeń podanych w pktach 1, 4 i 8.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 569.

2) Cynk granulowany. Roztopiony cynk wylewa się cienkim strumieniem do zimnej wody. *Zaopatrzyć się w okulary ochronne i rękawiczki!*

3) Cynk w proszku. Roztopiony cynk wylewa się do ogrzanego do temp. 200 °C żelaznego moździerza i zaraz po skrzepnięciu kruszy tłuczkiem *(rękawiczki!)*.

4) Cynk najwyższej czystości[1] (uzyskuje się przez elektrolizę $ZnSO_4$, który uprzednio specjalnie się oczyszcza przepuszczając przez kolumnę (wysokości 30 cm, średnicy 4 cm) napełnioną do wysokości 2/3—4/5 tlenkiem glinu do chromatografii (wg Brockmanna). W ten sposób oddziela się As, Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Pb, U, Cr i Fe. Gdyby trzeba było jeszcze usunąć Ni względnie Co, to roztwór $ZnSO_4$ po dodaniu amoniaku sączy się przez Al_2O_3 zwilżony alkoholowym roztworem dwuoksymu dwuacetylu względnie α-nitrozo-β-naftolu. 1 l elektrolitu powinien zawierać 40—60 g Zn w postaci siarczanu. Jedwabna tafta oddziela katodę od części anodowej, w której przez mieszanie wytwarza się zawiesinę ZnO. Katodą jest płytka Al lub Pt. Gęstość prądu 0,01—0,03 A/cm². Wydzielony Zn oddziela się od płytki Al ścinając jej brzegi. Dodatkowo oczyszcza się Zn stapiając go z NH_4Cl w porcelanowym tyglu. Kuleczki metalu trawi się HCl, aż będą błyszczące, i przemywa wodą.



Rys. 14. Destylacja cynku (*G. Brauer*, tłum. ros., str. 492, rys. 240)

5) Zn można też oczyścić przez dwukrotną destylację w temp. 650 °C w próżni, używając do tego celu rurki z przewężeniem (rys. 14) ze szkła Supremax.

Oczyszczany Zn umieszcza się w części 2, destylat zbiera się w części 3. W czasie pierwszej destylacji w wyciągniętej części *1* zbiera się szary nalot zawierający Cd, a w części 2 pozostaje czarny, pulchny osad. W czasie drugiej destylacji, którą przerywa się, gdy zapas cynku w części 2 zaczyna znikać, nie ma już nalotu w części *1*. Uzyskany Zn jest spektralnie czysty.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

a. Cynk granulowany lub w postaci laseczek

1. Rozpuszczalność w kwasach. Rozpuszcza się 5 g Zn w 40 ml 5 n HCl. Roztwór powinien być bezbarwny i zawierać jedynie ślad nierozpuszczonej substancji.

2. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g Zn w 4 ml 5 n HCl, dodaje 7 ml wody i 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, a następnie miesza. Dalej bada się jak $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (str. 222).

3. Ołów. Rozpuszcza się 10 g Zn w 50 ml stęż. HCl i odparowuje prawie do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 80 ml wody i kwasowość doprowadza do pH = 1 dodając kroplami 5 n HCl. Ciecz rozcieńcza się wodą do 100 ml i roztwór dzieli na 2 połowy. Jedną z nich analizuje się polarograficznie w zakresie napięcia —0,2 do —0,6 V. Do drugiej połowy daje się 0,1 mg Pb^{2+} i w ten sam sposób oznacza pola-

[1] F. Wagenknecht, p. Brauer, tłum. ros., str. 491.

rograficznie. Wysokość uzyskanej fali w pierwszej części roztworu nie powinna być większa od wzrostu wysokości fali w drugiej części.

4. Zanieczyszczenia ulegające utlenieniu. 5 g Zn rozpuszcza się w 15 ml stęż. H_2SO_4 i 50 ml wody w kolbie, z której wyparto powietrze. Po rozpuszczeniu się Zn dodaje się 0,1 ml 0,05 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać co najmniej przez 5 min.

5. Arsen. Próbę wykonuje się w aparacie [1], którego istotną częścią jest rurka szklana o długości 200 mm i o średnicy wewnętrznej 6,5 mm. Jej górny koniec jest ucięty prostopadle i płasko oszlifowany, dolny zaś jest zwężony do średnicy (wewnętrznej) ok. 1 mm i posiada otwór o średnicy ok. 2 mm na boku rurki (w odległości 2 cm od dolnego końca). Rurkę osadza się w korku zamykającym kolbkę tak, że otwór znajduje się tuż pod powierzchnią korka, a koniec części zwężonej tuż nad powierzchnią cieczy w kolbce. Rurkę napełnia się watą, którą uprzednio zwilżono 10-proc. roztworem $Pb(CH_3COO)_2$ i wysuszono, pozostawiając wolną przestrzeń co najmniej długości 25 mm od końca rurki (wata ma pochłaniać H_2S). Na końcu rurki umieszcza się kawałek bibuły, którą uprzednio zwilżono nasyconym roztworem $HgCl_2$ i po wyciśnięciu nadmiaru cieczy wysuszono [2], i tak przytrzymuje [3], że wszystek gaz musi przepływać przez krążek bibuły o średnicy 6,5 mm.

W kolbie umieszcza się [4] 20 g Zn, wlewa 50 ml stęż. HCl, 0,5 ml ok. 1,5 m $SnCl_2$ i 250 ml wody i zatyka ją korkiem z osadzoną w nim rurką zawierającą watę i bibułę. Kolbkę ustawia się w ciepłym miejscu o temp. 40—60 °C. Reakcja trwa 1 godz.

Plamkę na bibule porównuje się z plamką uzyskaną w następujący sposób: do kolbki aparatu zawierającego 0,002 mg As [5] wlewa się 50 ml wody, 10 ml stęż. HCl zawierającego 0,033 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, dodaje 1 g KJ, 10 g cynku aktywowanego miedzią i postępuje dalej, jak wyżej.

---

[1] Na podobnej zasadzie jest oparte oznaczenie As wg PN-/C-04511. Natomiast aparat stosowany przez *Rosina* do oznaczania As jest podobny do aparatu stosowanego w normach radzieckich (GOST). Składa się z kolbki o poj. 50 ml i 2 rurek *B* i *C*, połączonych szczelnie korkiem gumowym. Przygotowując aparat do użytku wkłada się do rurki *B* warstwę waty grubości 5 cm. Watę zwilża się 0,25n roztworem $Pb(CH_3COO)_2$ i usuwa nadmiar cieczy przez lekkie ssanie od strony zwężonej części rurki *B*. Tuż przed próbą do rurki *C* wkłada się pasek (2,5 mm × 12 cm) papieru bromortęciowego, zaginając jego koniec (przyrządzanie papierka, p. PN-/C-06501), i łączy rurki *B* i *C*.

Wskazaną ilość preparatu lub osadu po specjalnej obróbce chemicznej, opisanej w danym przepisie, rozpuszcza się w 10 ml wody (wody nie daje się, gdy wg przepisu wodę dodało się już do osadu), roztwór przenosi do kolbki, dodaje 3 ml HCl lub H_2SO_4, 5 ml 20-proc. KJ i 0,2 ml roztworu 2g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 100 ml HCl. Po 10 min dodaje się 15 ml wody, 2—3 g drobno granulowanego Zn i wkłada korek z rurkami *B* i *C*. Kolbę zanurza się w wodzie o temp. 25 °C i trzyma w tej temp. przez godzinę. Powinno się mieć co najmniej jeszcze jeden taki aparat do ślepej lub kontrolnej próby.

Zabarwienie papierka bromortęciowego, bezpośrednio porównywane, nie powinno przewyższać intensywnością lub długością barwnej smugi zabarwienia papierka z próby kontrolnej (podaną w przepisie ilość As rozcieńcza się 10 ml wody i postępuje dalej jak wyżej, poczynając od słów „roztwór przenosi do . . . . .” wiersz 22**d**).

[2] Papierki przechowuje się w słoikach z doszlifowanym korkiem i chroni przed światłem i amoniakiem.

[3] Np. na górny koniec rurki nakłada się centrycznie korek gumowy tak, aby wylot rurki był równo z powierzchnią korka, a bibułę dociska drugim korkiem z rurką o średnicy 6,5 mm tak w nim osadzoną, że oszlifowane końce rurek dokładnie stykają się ze sobą.

[4] Normalnie do prób (wg „AnalaR” standards) używa się kolbki o poj. 120 ml, w której umieszcza się badaną substancję zwykle rozpuszczoną w 50 ml wody, 10 ml stęż. HCl zawierającego 0,033 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 1 g KJ i 10 g cynku (bez As) aktywowanego miedzią (cynk stapia się z małą ilością Cu). Reakcja trwa ok. 40 min.

[5] Badając inne substancje dodaje się ilość As podaną w przepisie badania.

6. Czułość (przydatność do oznaczania As). Przeprowadza się normalne próby na As z 0,001 mg i 0,01 mg As. Powinno się otrzymać bladożółtą plamkę w pierwszym przypadku i normalną w drugim.

b. Pył cynkowy

1. Zawartość Zn. 1 g pyłu cynkowego wytrząsa się z 25 g siarczanu żelazowo-amonowego i 100 ml wody w naczyniu, z którego powietrze wyparto za pomocą CO_2. Gdy cynk rozpuści się, dodaje się 50 ml 5 n H_2SO_4, rozcieńcza wodą do 500 ml i 50 ml tego roztworu miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}003268$ g Zn.

2. Rozpuszczalność w kwasach. Bada się jak w próbie a. 1.

3. Substancje dające się utlenić. Bada się jak w próbie a. 4 z tym. że bierze się 3 g Zn.

4. Żelazo. 0,25 g Zn rozpuszcza się w 2,5 ml 5 n HCl i 8 ml wody i postępuje dalej jak w próbie a. 2.

5. Azot całkowity. Do kolby mikroaparatu Kjeldahla daje się 1 g Zn, 25 ml 5 n NaOH wolnego od azotu, przepuszcza parę wodną zbierając destylat w odbieralniku zawierającym 4 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl. Parę przepuszcza się, aż ciecz będzie wrzała, po czym przerywa się dopływ pary i po godzinnym biegu reakcji destyluje z parą wodną, tak aby otrzymać 50 ml destylatu w ciągu ok. 6 min. W ten sam sposób przyrządza się roztwór porównawczy dodając do kolbki 0,5 g pyłu cynkowego i 0,0625 mg NH_4^+. D 10 ml każdego z tych dwu destylatów dodaje się po 40 ml wody i 2 ml odczynnika Nesslera. Roztwór badany nie powinien mieć ciemniejszego zabarwienia niż porównawczy.

Cynkowo-uranylowy octan

$$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 7H_2O$$

Zincum-uranylium aceticum — Уксуснокислый цинк-уранил — Zinc-uranyl acetate — Zinkuranylacetat

C. cz. 1085,80

Własności

Żółtozielona, krystaliczna substancja stosowana do oznaczania sodu (tworzy żółty krystaliczny osad). Przechowuje się w ciemności.

Wymagania techniczne wg WWT (1962)

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	97,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02
4) metale alkaliczne	0,1	0,3
5) czułość	wg przep.	—

Cynkowo-uranylowy octan

Otrzymywanie [1]

1) Roztwór. Ogrzewając rozpuszcza się 10 g octanu uranylowego w 6 g 30-proc. CH_3COOH i rozcieńcza wodą do 50 ml (A). 30 g octanu cynkowego rozpuszcza się w 30 g 30-proc. CH_3COOH i rozcieńcza wodą do 50 ml (B); obie ciecze miesza się ze sobą. Otrzymuje się żółty, przezroczysty roztwór, do którego dodaje się kroplę 0,1-proc. NaCl. Na drugi dzień roztwór sączy się.

2) Preparat. 37 g octanu uranylowego rozpuszcza się w 175 ml gorącej wody i dodaje 21 g 30-proc. CH_3COOH. Oddzielnie rozpuszcza się 105 g octanu cynkowego w 112 ml wody i dodaje 10 g 30-proc. CH_3COOH. Gorące roztwory (80 °C) zlewa się razem i chłodzi do temp. 20 °C, przy czym strąca się niewielki osad $NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 9\,H_2O$ (ze względu na zanieczyszczenie preparatów sodem). Gdyby osadu nie było, dodaje się kroplami nasycony roztwór $NaCH_3COO$, aż osad strąci się. Po kilku dniach roztwór sączy się, przesącz odparowuje w temp. 80—85 °C do pojawienia się warstwy kryształów i chłodzi do temp. 20 °C. Kryształy odsącza się, przemywa 15 ml wody i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 100 g preparatu (wydajność 60%).

3) Regeneracja resztek odczynnika. Resztki odczynnika z oznaczeń Na^+ ogrzewa się z HNO_3 (1,4) w dużej, porcelanowej parownicy, aż osad rozpuści się, i odparowuje do początku krystalizacji. Następnego dnia odsącza się wydzielone kryształy, ogrzewając rozpuszcza w wodzie wziętej w takiej ilości, żeby tylko przykrywała kryształy, i pozostawia do następnego dnia do krystalizacji. Kryształy odrzuca się, a przesącze z obu krystalizacji łączy, dodaje do nich 10—15% (w stosunku do ich objętości) HNO_3 (1,4), rozcieńcza wodą i strąca osad dodając amoniaku w nadmiarze. Osad odsącza się, przemywa rozc. NH_4OH, rozpuszcza w HNO_3 i znowu strąca NH_4OH. Rozpuszczanie i strącanie powtarza się 3 razy. Bezbarwne przesącze wylewa się, a osad uranianu lub ściślej dwuuranianu amonowego suszy w temp. 60—70 °C. W celu oczyszczenia rozciera się osad w parownicy z 800 ml wody i ogrzewając dodaje 120—150 g $(NH_4)_2CO_3$, mieszając dalej i ogrzewając, aż osad rozpuści się. Pozostały osad wodorotlenków Fe i Al odsącza się, a do przesączu dodaje HNO_3 do odczynu kwaśnego, gotuje i strąca amoniakiem osad uranianu amonowego, który suszy się w temp. 60—70 °C.

W celu przyrządzenia roztworu octanu cynkowo-uranylowego dodaje się 150 ml wody i 22 ml 60-proc. CH_3COOH do 20 g $(NH_4)_2U_2O_7$ i ogrzewa, aż sól rozpuści się. Oddzielnie rozpuszcza się 68 g octanu cynkowego w 75 ml wody i 5 ml CH_3COOH. Oba roztwory miesza się na gorąco, pozostawia na 1 dobę i sączy.

Badanie czystości (wg E. Mercka) [2]

1. Substancje nierozp. 1 g preparatu powinien rozpuszczać się w 20 ml wody.

2. Chlorki. Po dodaniu 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i $AgNO_3$ do roztworu z próby 1 może się pojawić najwyżej opalescencja.

3. Siarczany. Roztwór 1 g preparatu w 20 ml wody nie powinien zmętnieć po dodaniu 0,5 ml 25-proc. HCl i $BaCl_2$.

4. Azotany. 0,2 g preparatu miesza się w szklanej parownicy z 5 ml roztworu dwufenyloaminy (str. 64). Po upływie 5 min nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 580.

[2] Wymagań technicznych Merck nie podaje.

5. Sód. Kroplę wody umieszcza się na szkiełku przedmiotowym, a na jej brzegu nieco sproszkowanego preparatu. W ciągu 30 min nie powinno się zaobserwować pod mikroskopem błyszczących, załamujących światło, tetraedrycznych kryształów.

6. Czułość. Kroplę roztworu 2,54 g NaCl w 1 l wody i kroplę 32,5-proc. CH_3COOH stęża się ogrzewając mikropalnikiem i dodaje kilka kryształków preparatu. Po pewnym czasie powinno się zaobserwować pod mikroskopem błyszczące (p. próba 5) kryształki.

Cynkowy amalgamat

Амальгама цинка — Zinc amalgam — Zinkamalgam

Własności

Substancja ciekła lub stała w zależności od zawartości Zn. Może być długo przechowywana pod wodą słabo zakwaszoną, gdyż bardzo powoli z nią reaguje. Silny reduktor.

Otrzymywanie

1) 4 g Zn w postaci ziaren [1], wiórów lub folii odtłuszcza się za pomocą eteru, przemywa rozc. H_2SO_4 i ogrzewa na łaźni wodnej z 200 g rtęci (ok. 15 ml) i 2 ml 1 n H_2SO_4 w małej kolbce. Gdy cynk rozpuści się, co wymaga ok. 20 min, przemywa się amalgamat bardzo rozc. H_2SO_4 i po ochłodzeniu w rozdzielaczu oddziela się ciekły amalgamat od stałych cząstek stopu (o przybliżonym składzie Zn_2Hg).

2) Amalgamowanie cynku [2]. Na 240 g drobnoziarnistego Zn działa się przez pół minuty 3 n HCl, po czym dodaje się 100 ml wody i 5 ml nasyconego roztworu $HgCl_2$. Wydzielanie się H_2 wkrótce ustaje, cynk miesza się jeszcze przez 3 min, po czym przemywa wodą.

Cynkowy azotan

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Zincum nitricum — Азотнокислый цинк, нитрат цинка — Zinc nitrate — Zinknitrat, salpetersaures Zink

C. cz. 297,47

Własności

Bezbarwne, pryzmatyczne kryształy heksagonalne. Gęstość 2,067 (15 °C), tt. 36,1. Silnie higroskopijne. Rozp. dobrze w wodzie i alkoholu. W zakresie temp. —17 do +36,4 °C wydziela się z roztworów sześciowodzian, w niższych temp. dziewięciowodzian, a w wyższych cztero- i dwuwodzian. Bezwodna sól ogrzana do temp. 140 °C rozkłada się.

[1] Brauer, tłum. ros., str. 861; Kariakin i Angiełow, str. 571.
[2] Patrz też odsyłacz 2 na str. 220.

Cynkowy azotan

Gęstość [1] roztworów wodnych w zależności od stężenia soli bezwodnej jest następująca:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
2	1,0154	8	1,0675	14	1,1244	20	1,1865	35	1,3678
4	1,0322	10	1,0,859	16	1,1445	25	1,2427	40	1,4378
6	1,0496	12	1,1048	18	1,1652	30	1,3029	50	1,5944

Wymagania techniczne dla $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Gatunek	ZN-53/MPCh/BP-66 [2]		B.D.H.	Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz	(Cz.)	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	98,0	98,0	96—103	99,0—101,0	
pH 10-proc. roztworu			3—6	4,5—6,0 [3]	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005	0,005
2) wolny kwas (HNO_3)	0,025	0,04			0,02
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,005	0,002	0,002
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,01	0,005	0,010
5) amoniak (NH_3)					0,01
6) ołów (Pb)	0,005	0,02		0,005	0,005
7) miedź (Cu)				0,0005	
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,005	0,0005	0,001
9) substancje niestrącalne przez $(NH_4)_2S$ (siarczany)	0,1	0,15		0,10	0,20

Otrzymywanie [4]

1) 320 ml HNO_3 (1,4; cz.) rozcieńcza się 450 ml wody, podgrzewa do temp. 50 °C i małymi porcjami rozpuszcza 125 g granulowanego Zn (lub 160 g ZnO cz.). Po rozpuszczeniu się Zn ciecz sączy się i odparowuje do gęstości 1,61, po czym chłodzi do temp. 5—10 °C, często przy tym mieszając. Kryształy odsącza się i przechowuje w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 380—400 g preparatu cz. d. a. Z ługu pokrystalicznego można jeszcze uzyskać (po dalszym odparowywaniu) pewną ilość kryształów, lecz trzeba je przekrystalizować.

2) Do 600 ml wody dodaje się 200 g granulowanego Zn (cz.) i stopniowo wlewa 400 ml HNO_3 (1,4). Gdy reakcja osłabnie, ciecz z cynkiem ogrzewa się przez 2—2,5 godz na łaźni wodnej, przy czym częściowo wydziela się zasadowa sól cynkowa porywająca ze sobą $Fe(OH)_3$. Usuwa się nierozpuszczony cynk, a ciecz dalej ogrzewa przez 40—45 min. Gdy ciecz nie zawiera już Fe [5], dodaje się 1—2 g ZnO i jeszcze ogrzewa przez 10—15 min, po czym ciecz sączy się, przesącz zakwasza HNO_3, odparowuje w temp. 80—90 °C do gęstości 1,68—1,70 i chłodzi. Kryształy odsącza się i przemywa 10—15 ml wody.

[1] D'Ans i Lax, str. 805.

[2] Wymagania wg GOST 5106-49 różnią się od ZN tylko mniejszą dopuszczalną zawartością chlorków (do 0,001 lub 0,002%) i siarczanów (do 0,003 lub 0,005%).

[3] Dla 5-proc. roztworu.

[4] Kariakin i Angiełow, str. 571.

[5] Do 1 ml roztworu dodaje się 10 ml wody, 15 ml H_2SO_4 (1,11), 0,5 ml HNO_3 (1,15), ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 8 ml 4 n NH_4SCN i 20 ml alkoholu izoamylowego, rozcieńcza wodą do 100 ml i wstrząsa. Równocześnie wykonuje się w ten sam sposób ślepą próbę, biorąc 1 ml wody zamiast roztworu. Obie warstwy alkoholowe powinny mieć jednakowe zabarwienie.

Uzyskuje się 250—300 g preparatu czystszego niż cz. d. a. Z ługu pokrystalicznego po odparowaniu uzyskuje się jeszcze 200 g soli, z której po przemyciu i przekrystalizowaniu uzyskuje się 100—125 g preparatu cz.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość głównego składnika. a) Można preparat wyprażyć, otrzymując ZnO. Masa ZnO · 3,656 = masa $Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

b) 2 g preparatu odważa się, chroniąc przed absorbowaniem wilgoci, rozpuszcza w 2 ml HCl i ok. 50 ml. wody, po czym rozcieńcza do 250 ml. 50 ml roztworu (S) rozcieńcza się 50 ml wody, dodaje 5 ml HCl i energicznie mieszając 40 ml roztworu zawierającego w 1 1 27 g $HgCl_2$ i 30 g NH_4SCN. Po upływie 2 godz sączy się przez zważony tygiel sączący, przemywa najpierw wodą zawierającą w 1 1 20 ml roztworu S, potem 20 ml zimnej wody i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru.

Masa osadu · 0,5970 = masa $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

2. Substancje nierozp. w wodzie. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i kilku kroplach HNO_3, ogrzewa na łaźni przez 30 min, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powino być więcej niż 0,5 mg.

3. Wolny kwas. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody i dodaje 2 krople roztworu oranżu metylowego. Jeśli się pojawi różowe zabarwienie, powinno przejść w żółte po dodaniu 0,3 ml 0,02 n NaOH.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 25 ml wody, dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

5. Siarczany. 2 g preparatu odparowuje się z 5 ml HCl na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 1 ml HCl i 20 ml wody, dodaje 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do krórej dodano 0,2 mg SO_4^{2-}.

6. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych, Rozpuszcza się 2 g preparatu w 140 ml wody, dodaje 10 ml stęż. NH_4OH, strąca Zn siarkowodorem i sączy. Do 75 ml przesączu dodaje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

7. Żelazo. Do roztworu 1 g preparatu w 15 ml wody dodaje się 0,5 ml HCl i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Czerwone zabarwienie w górnej warstwie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg Fe^{3+}.

8. Ołów. Rozpuszcza się 1 g preparatu w H_2O z kroplą HCl i rozcieńcza do 20 ml. Do 5 ml roztworu dodaje się 0,025 mg Pb^{2+}, następnie mieszając dodaje się 25 ml 10-proc. NaCN i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 15 ml pozostałego roztworu dodaje się mieszając 25 ml 10-proc. NaCN (B). Do obu roztworów dodaje się po 0,5 ml ok. 50-proc. Na_2S. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

9. Amon. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody. Do 10 ml dodaje się 10 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,01 mg NH_3 (0,03 mg NH_4Cl).

Cynkowy bromek

$ZnBr_2$

Zincum bromatum — Бромистый цинк, бромид цинка — Zinc bromide — Zinkbromid

C. cz. 225,19

Własności

Bezbarwne kryształy, silnie higroskopijne o gęstości 4,201 (25 °C), tt. 394 °C, tw. 650 °C. Sublimuje tworząc błyszczące igły. W 100 g wody roz-

puszcza się (z wydzieleniem ciepła) 388 g w temp. 0 °C i 675 g w tem. 100 °C. Równie dobrze rozpuszcza się w alkoholu, rozpuszcza się w eterze i w roztworach wodorotlenków metali alkalicznych. Krystalizuje z roztworów o temp. wyższej niż 37 °C (w niższych temp. krystalizuje sól dwuwodna).

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/POCh/Wyr/5/63 Cz.	Baker An. reag.
Zawartość $ZnBr_2$ min., %	98	99,0
pH 5-proc. roztworu		6,0—7,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) siarczany (SO_4)	0,01	0,005
2) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,010
3) ołów (Pb)	0,01	0,005
4) żelazo (Fe)	0,001	0,0005
5) substancje niestrącalne $(NH_4)_2S$ (SO_4)	0,4	0,20

Otrzymywanie [1]

Cynk elektrolityczny rozpuszcza się w kwarcowej parownicy w mieszaninie kwasu bromowodorowego i bromu biorąc nadmiar cynku. Roztwór sączy się i odparowuje do początku krystalizacji. Otrzymaną sól przekrystalizowuje się z rozc. roztworu HBr i kryształy odwirowuje. Oczyszcza się je przez sublimację w strumieniu N_2 zawierającego HBr.

Cynkowy chlorek

$ZnCl_2$

Zincum chloratum (butyrum zinci) — Хлористый цинк, хлорид цинка — Zinc chloride, (butter of zinc) — Zinkchlorid (Zinkbutter)

C. cz. 136,28

Własności

Biały proszek lub matowa, biała, w cienkich warstwach przeświecająca, krucha masa, bardzo silnie higroskopijna (bardziej niż P_2O_5). Gęstość 2,905 (25 °C), tt. 313 °C, tw. 732 °C (dane niepewne ze względu na trudność otrzymania substancji zupełnie obojętnej i bezwodnej). W 100 g wody rozpuszcza się 432 g $ZnCl_2$ w temp. 25 °C, a 615 g w temp. 100 °C. Bezw. $ZnCl_2$ wydziela się z roztworów wodnych powyżej 28 °C. W niższych temp. wydzielają się wodziany [2]. $ZnCl_2$ rozpuszcza się w alkoholu, glicerynie, acetonie, eterze itp. Destyluje bez rozkładu, lecz w obecności wilgoci tworzy się HCl i zasadowy chlorek cynkowy.

[1] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 493.
[2] Gęstość roztworów $ZnCl_2$ p. Poradnik, str. 150.

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/FOCh/Odcz/59/58[1])	GOST 4529-48		E. Merck	Baker	Rosin
	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.	An. reag.	
Zawartość $ZnCl_2$ min., %	98,0	98	98		95	97
pH 5-proc. roztworu w temp. 25°C					5,5—7,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005
2) tlenochlorki (ZnO)	3	wg przep.[2])		1,2	wg przep.	wg przep.
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,01	0,03	0,002	0,010	0,010
4) azotany (NO_3)	0,005			0,003	< 0,003	0,003
5) amon (NH_4)				0,002	0,005	0,005
6) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,001	0,002	0,005[3])	0,005[3])	0,005[3])
7) żelazo (Fe)	0,002	0,001	0,002	0,0005	0,0005	0,001
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,3	0,05	0,2	0,2	0,20	0,20

Otrzymywanie

1) Blachę cynkową tnie się na kawałki, przemywa 5-proc. techn. HCl, wodą i suszy [4]). Do 400 g Zn wlewa się 1 l wody, a następnie 1 l HCl (1,19; cz. d. a.) (*wyciąg!*). Gdy ustaje wydzielanie się H_2, ogrzewa się mieszaninę na łaźni wodnej, aż ustanie wydzielanie się gazu, i pozostawia do następnego dnia. Ciecz zlewa się znad pozostałego metalu i przepuszcza przez nią Cl_2 przez 10—15 min (*wyciąg!*). Dodaje się 20—25 g $ZnCO_3$, ogrzewa na łaźni przez godzinę, od czasu do czasu mieszając, i sączy (przez płytkę z porowatego szkła). Przesącz odparowuje się do objętości 1/3, a potem ogrzewa na palniku gazowym, aż otrzyma się suchą masę (o temp. ok. 230 °C). Dodaje się 1 ml HCl (1,19) i sól topi się w temp. ok. 400 °C. Gdyby powstała ciecz miała ciemne zabarwienie, dodaje się 1—2 krople H_2O_2 i 2—3 krople HCl. Gdy ustanie wydzielanie się gazu, roztopioną sól przelewa się do drugiej parownicy i chłodzi w eksykatorze nad H_2SO_4. Ochłodzoną masę kładzie się na papier pergaminowy, przykrywa drugim arkuszem i kruszy na kawałki, natychmiast przenosi do słoja i słój parafinuje. Uzyskuje się ok. 650 g z wydajnością 77%.

2) Najbardziej czysty $ZnCl_2$ otrzymuje się w ten sposób [5]), że Zn w kwarcowej łódce umieszcza się w rurce z trudno topliwego szkła i poddaje działaniu suchego HCl w temp. 700 °C. Tworzący się $ZnCl_2$ sublimuje i zbiera się w chłodniejszej części rury. Do wyższej temp. ogrzewać nie należy, gdyż cynk zaczyna destylować (bezbarwny destylat zabarwia się). Produkt można jeszcze raz przesublimować w atmosferze HCl.

[1]) Unieważniona w 1962 r.

[2]) 10 g $ZnCl_2$ rozpuszcza się w 80 ml wody, dodaje 10 ml 1n HCl i 5 kropli 0,1-proc. roztworu czerwieni Kongo. Nadmiar HCl usuwa się 1n NaOH dodając go kroplami i silnie wstrząsając. Rozchód HCl nie powinien przekraczać 3 ml (cz. d. a.) względnie 6 ml (cz.).

[3]) Jako Pb.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 582.

[5]) F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 492.

Badanie czystości [1])

1. Zawartość $ZnCl_2$. Rozpuszcza się 1 g $ZnCl_2$ w wodzie zawierającej 1 ml HNO_3 i rozcieńcza do 100 ml. 20 ml roztworu przenosi się do kolbki z doszlifowanym korkiem, dodaje 30 ml wody, dokładnie 40 ml 0,1 n $AgNO_3$, 2 ml HNO_3 i 3 ml $C_6H_5NO_2$, dobrze wstrząsa, dodaje 2 ml 8-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$ i nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,006814 g $ZnCl_2$.

2. Tlenochlorek. 20 g $ZnCl_2$ rozpuszczą się w 200 ml wody. Po dodaniu 6 ml 1 n HCl kłaczkowaty osad powinien się całkowicie rozpuścić.

3. Substancje nierozp. Do roztworu z poprzedniej próby dodaje się kilka kropli HCl, sączy, osad przemywa wodą zawierającą 1 ml HCl na 100 ml wody i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

4. Azotany. Do roztworu 2 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 0,1 ml roztworu karminu indygowego (p. odsyłacz na str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać przez 10 min.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 2 g $ZnCl_2$ w 20 ml wody i 1 ml 1 n HCl, a następnie dodaje 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,2 mg SO_4^{2-}.

6. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. P. badanie $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

7. Amon. 1 g $ZnCl_2$ rozpuszcza się w 50 ml wody. Dalej bada się tak samo jak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

8. Żelazo. 1 g $ZnCl_2$ rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 1 ml HCl, ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), dobrze miesza i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie warstwy butanolowej nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia takiej warstwy w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

9. Ołów. P. badanie $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Cynkowy fluorek

ZnF_2

Zincum fluoratum — Фтористый цинк, фторид цинка — Zinc fluoride — Zinkfluorid

C. cz. 103,37

Własności

Bezbarwne, przeświecające, igiełkowate kryształy lub biała masa krystaliczna, nieco higroskopijna, $d^{25} = 4{,}95$, tt. 872 °C. Ogrzewana na powietrzu zamienia się w ZnO, lecz daje się destylować w strumieniu HF w temp. ok. 800 °C. W zimnej wodzie mało rozp. (0,5 mg w 100 ml), lepiej rozp. ze wzrostem temp. W alkoholu nie rozpuszcza się, natomiast rozp. na gorąco w HCl, HNO_3 i H_2SO_4.

Z roztworu (np. ZnO w HF) przez odparowanie można uzyskać $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, który traci wodę w temp. 100 °C; $d^{10} = 2{,}567$. W 100 g wody rozpuszcza się 1,5 g; lepiej rozpuszcza się w wodzie zawierającej HF, HNO_3, łatwo w amoniaku.

[1]) Wg Rosina. P. też Farmakopea Polska III, str. 677.

Wymagania techniczne dla $ZnF_2 \cdot 4H_2O$

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-854	
	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość ZnF_2, %	58,5—60	58,0—60
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)	0,01	0,02
2) siarczany (SO_4)	0,05	0,1
3) krzemiany (SiO_2)	0,05	0,2
4) metale ciężkie (Cu)	0,005	0,01
5) żelazo (Fe)	0,005	0,01

Otrzymywanie

W roztworze HF (wziętym w nadmiarze) rozpuszcza się [1] $ZnCO_3$. Początkowo tworzy się roztwór klarowny, lecz przy dalszym dodawaniu $ZnCO_3$ strąca się ZnF_2. Mieszaninę odparowuje się do sucha. Zawiera jeszcze nieco wilgoci (i w tej postaci nadaje się do reakcji fluorowania). W celu otrzymania substancji zupełnie bezwodnej należy ZnF_2 ogrzewać bez dostępu powietrza do temp. 800 °C.

Cynkowy jodek

ZnJ_2

Zincum jodatum — Иодистый цинк, иодид цинка — Zinc iodide — Zinkjodid (Jodzink)

C. cz. 319,18

Własności

Bezbarwne, silnie higroskopijne kryształy; $d = 4{,}736$ (25 °C), tt. 446 °C, tw. (obliczona) 620 °C (z rozkładem). Ogrzewane na powietrzu rozkładają się na ZnO i J_2. W 100 g wody rozpuszcza się ok. 430 g w temp. 0 °C, ok. 510 w temp. 100 °C. Poniżej 0 °C sól krystalizuje z 2 molami H_2O. Rozp. w alkoholu, eterze, glicerynie. Chronić przed światłem!

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/FOCh/Odcz/75/58	GOST 4474-48		B.D.H.
	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość ZnJ_2 min., %	98,0			98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,005	0,01	
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,005	0,01	0,05
3) jod i jodany (J_2)	0,05	0,01	0,05	
4) żelazo (Fe)	0,001	0,0005	0,001	0,01
5) substancje redukujące jod	0,02	0,005	0,02	
6) arsen (As)				0,0002
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,4	0,1	0,2	

[1] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 226.

Otrzymywanie

1) 30—40 g wiórów cynkowych [1] (cz. d. a.), 100 g J_2 (cz. d. a.) i 250 ml wody umieszcza się w kolbie, którą chłodzi się wodą. Reakcja zaczyna się po upływie 5—10 min, jest egzotermiczna (dlatego trzeba kolbę chłodzić) i trwa ok. 1 godz. Po tym czasie dodaje się jeszcze cynku i ciecz ogrzewa na łaźni w ciągu 2—2,5 godz w temp. do 60 °C. Następnie ciecz sączy się do kolby do destylacji próżniowej, dodaje 2 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$, spiralę z wstążki cynkowej i ciecz odparowuje w próżni możliwie szybko, w temp. nie przekraczającej 95 °C. Gdy w kolbie znajduje się już tylko pulchna, wilgotna masa, wyjmuje się spiralę Zn, oczyszcza ją z ZnJ_2 i dalej odparowuje mieszając co 10 min. Sypką masę przenosi się do słoja z brunatnego szkła z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się ok. 110 g (87%) preparatu cz. d. a.

2) Do kolby zawierającej [2] 1 cz. pyłu Zn dodaje się 3 cz. J_2 i 10 cz. wody, pozostawia do zaniku barwy jodu, po czym roztwór sączy się i odparowuje najpierw w próżniowym eksykatorze nad H_2SO_4, a potem nad NaOH w atmosferze N_2. Zupełnie suchy ZnJ_2 można jeszcze oczyścić przez destylację w próżni w temp. 400 °C.

3) 1 cz. pyłu Zn miesza się [2] z 2—4 cz. J_2 (w zależności od jakości pyłu Zn) i 10 cz. bezwodnego eteru, po czym gotuje pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż ciecz będzie bezbarwna. Ciecz sączy się przez szklany filtr Nr 4 i eter oddestylowuje. Otrzymuje się preparat zawierający ok. 0,5 mola eteru, który można usunąć przez ogrzewanie preparatu w próżni.

Cynkowy octan

$$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$$

Zincum aceticum — Уксуснокислый цинк, ацетат цинка — Zink acetate — Zinkacetat, essigsaures Zink

C. cz. 219,49

Własności

Silnie błyszczące, sześcioboczne, białe łuski lub tabliczki, o gęstości 1,747. W temp. 100 ° tracą wodę tworząc sól bezwodną o gęstości 1,84 i tt. 242 °C. Bezw. sól można destylować w próżni poniżej 240 °C. W wyższej temp. następuje rozkład. Rozp. dobrze w wodzie (40 g w 100 g wody w temp. 25 °C) i w alkoholu (szczególnie na gorąco). Ponieważ sól uwodniona na powietrzu wietrzeje, należy ją przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 574.
[2] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 493.

Wymagania techniczne dla soli uwodnionej

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-320		GOST 5823-51		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min, %	98,5	97,0	99	97	99(do 102,0)	99,5
pH 5-proc. roztworu;					6,0—6,6	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,005		0,01
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,001	0,002	0,001	0,0005
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,01	0,005
4) ołów (Pb)	0,005	0,01	wg przep.[1]		0,002	0,005
5) miedź (Cu)	0,005	0,01				0,001
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2	0,1	0,2	0,005[2]	0,1
8) inne metale					wg przep.	
9) arsen (As)	0,0001	0,0002	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0001
10) substancje redukujące $KMnO_4$ (HCOOH)	0,025	0,05				[3]

Otrzymywanie

1) Uwodniona sól. 50 g techn. ZnO rozpuszcza się[4] w 300 ml 20-proc. CH_3COOH w temp. 75—80 °C. Odsącza się nadmiar ZnO, dodaje 8—10 ml 3-proc. H_2O_2, ogrzewa do wrzenia i dodaje po kropli 2-proc. roztwór $Ba(CH_3COO)_2$, aż w roztworze pozostanie tylko znikoma ilość SO_4^{2-}. Ciecz sączy się, sprawdza, czy nie zawiera SO_4^{2-} (brak zmętnienia po dodaniu $Ba(CH_3COO)_2$ do próbki roztworu), dodaje 5 g świeżo strąconego $ZnCO_3$, gotuje przez 5 min, następnie ogrzewa przez 40—50 min na łaźni i sączy. Do przesączu dodaje się CH_3COOH do słabo kwaśnego odczynu (do słabego zapachu) i oziębia. Kryształy odsącza się, a ług pokrystaliczny odparowuje do początku krystalizacji i oziębia. Sól suszy się w temp. pokojowej. Jest ona gatunku cz. d. a.

2) Sól bezwodna. 10,2 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ogrzewa[5] się z 40 ml bezwodnika octowego. Gdy ustanie początkowa burzliwa reakcja, ciecz trzyma się w zimnym miejscu, odsącza wydzielone kryształy, przemywa małą ilością bezwodnika octowego, następnie eterem i suszy w próżni nad KOH i H_2SO_4. Wydajność 95%.

---

[1] 5 g preparatu rozpuszcza się w 1 ml 30-proc. CH_3COOH i 15 ml wody, dodaje 15 ml 25-proc. NH_4OH i miesza, aż osad rozpuści się. Roztwór powinien być bezbarwny i nie opalizować w porównaniu z roztworem tak samo przyrządzonym, lecz zawierającym wodę zamiast NH_4OH.

[2] Sód (Na).

[3] Preparat może jeszcze zawierać do 0,0008% azotanów (NO_3) i 0,001% manganu (Mn).

[4] Kariakin i Angiełow, str. 580.

[5] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 499.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards) soli uwodnionej

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 0,6 g preparatu w 50 ml wody i 25 ml 5 n H_2SO_4, dodaje 5 g $(NH_4)_2SO_4$ i miareczkuje 0,05 m $K_4Fe(CN)_6$ po dodaniu 3 kropli 0,3-proc. roztworu dwufenyloaminosulfonianu barowego $Ba(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2$ jako wskaźnika, przedłużając miareczkowanie do momentu, gdy fioletowe zabarwienie zmienia się na bladozielone i nie powraca przy wstrząsaniu. 1 ml 0,05 m $K_4Fe(CN)_6 = 0{,}01646$ g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 50 g preparatu, przyrządzając 500 ml roztworu, który powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4 i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 7 ml wody i 4 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dalej postępuje się jak w przypadku badania Zn.

6. Ołów. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 1 n HCl uzyskując 100 ml roztworu, który dzieli się na 2 równe części. Jedną z nich bada się polarograficznie w zakresie —0,2 do —0,7 V, do drugiej zaś dodaje 0,1 mg Pb^{2+} i analizuje w ten sam sposób. Wysokość fali w pierwszej części nie może być większa od wzrostu wysokości fali w drugiej części roztworu.

7. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

8. Inne metale. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 15 ml 5 n NH_4OH i odstawia na 30 min. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

9. Arsen. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody i 12 ml stęż. HCl, zawierającego 1 ml bromu i 3 g KBr w litrze roztworu, dodaje kilka kropli roztworu $SnCl_2$ i oznacza As jak opisano na str. 244 (Zn). Plamka powinna odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

Cynkowy siarczan

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Zincum sulfuricum — Сернокислый цинк, сульфат цинка — Zinc sulfate (sulphate) — Zinksulfat

C. cz. 287,54

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy, wietrzejące na powietrzu, o gęstości 1,957 (25 °C); szybko ogrzane topią się w temp. 100 °C we własnej wodzie krystalizacyjnej, ogrzane do temp. 100 °C tracą 6 cząsteczek wody, a powyżej temp. 250 °C ostatnią. W temp. powyżej 500 °C rozkładają się na ZnO i SO_3. W 100 g wody w temp. 0 °C rozpuszcza się 41,8 g (w przeliczeniu na sól bezwodną) [1]. Nie rozpuszczają się w alkoholu. Z roztworów wodnych w temp. wyższych od 39 °C krystalizuje $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$.

[1] Kalendarz chemiczny, Cz. I, str. 216; Poradnik, str. 196. Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 150.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-59/C-80275 Cz. d. a.	PN-59/C-80275 Cz.	GOST 4174-48 Ch. cz.	GOST 4174-48 Cz. d. a.	GOST 4174-48 Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,5—100,5	99,0—100,5				99,0—100,5	
pH 5-proc. roztworu; odczyn	wg przep.[1]		wg przep.			⩾5,0	wg przep.
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02	0,003	0,01	0,02		0,005
2) chlorki (Cl)	0,0003	0,0015	0,001	0,002	0,005	0,001	0,0003
3) azotany (NO_3)	0,001	0,005				0,001	0,001
4) ołów (Pb)	0,003	0,005				0,001	
5) miedź (Cu)			0,002	0,005	0,01		
6) żelazo (Fe)	0,0001	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,002	0,0001
7) mangan (Mn)	0,0003	0,001					0,0003
8) amon (NH_4)	0,002	0,005				0,001	0,002
9) arsen (As)	0,0001	0,0003	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,0005	0,0001	0,00025
10) substancje strącalne NH_4OH			0,005	0,02	0,04	wg przep.	
11) metale niestrącalne H_2S (siarczany)	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2		0,2

Otrzymywanie

W 1150 g 20-proc. H_2SO_4 stopniowo rozpuszcza się[2] 170 g granulowanego Zn (*wyciąg*), po czym mieszaninę, zawierającą jeszcze nierozpuszczony Zn, ogrzewa przez pewien czas. Do roztworu dodaje się 1 ml H_2O_2 oraz papkę złożoną z 2 g $ZnCO_3$ lub ZnO i 2 ml wody i dobrze miesza. Gdy osad opadnie, sprawdza się czy w roztworze nie ma jonów żelazowych i jeśli wynik badania będzie ujemny, sączy się i przesącz odparowuje do początku krystalizacji. Ciecz oziębia się, mieszając przy tym. Sól odsącza się i suszy na papierze pergaminowym w temp. pokojowej. Uzyskuje się ok. 500 g preparatu cz. d. a. (66%).

Z czystego i zobojętnionego kwasem siarkowym roztworu $ZnSO_4$ można strącić sól za pomocą alkoholu.

Badania czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Do oznaczania bierze się 0,7 g preparatu i postępuje tak samo, jak przy badaniu octanu cynkowego. 1 ml 0,05 m $K_4Fe(CN)_6$ = = 0,02157 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

2. Roztwór, chlorki. Bada się jak w przypadku octanu cynkowego.

3. Azotany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (odpowiadającego 0,02 mg NO_3^-) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

[1] Dwie po 1 g próbki preparatu rozpuszcza się oddzielnie w 10 ml wody. Do jednego roztworu dodaje się kroplę 0,04-proc. tropeoliny 00, a do drugiego 1 kroplę 0,04-proc. błękitu bromotymolowego (do 100 ml roztworu błękitu dodaje się 0,04 ml 0,1 n NaOH). Oba roztwory powinny mieć żółte zabarwienie.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 578; p. też Gmelin, Nr systematyczny **32** (Zn), str. 222. Do otrzymania preparatu można też użyć roztworu z aparatu Kippa (do wywiązania H_2 z H_2SO_4 i Zn).

4. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml wody i 1 ml 5 n HCl, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej, jak w przypadku badania Zn.

5. Ołów. 20 g preparatu rozpuszcza się w 80 ml wody, dodaje 2 ml 5 n HCl i rozcieńcza do 100 ml. Roztwór dzieli się na 2 równe części i postępuje dalej jak z octanem cynku.

6. Inne metale. Bada się, jak w przypadku octanu cynkowego.

7. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg NH_4^+.

8. Arsen. 10 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 10 ml HCl (zawierającego 1 ml bromu i 3 g KBr na 1 l stęż. HCl) i bada jak podano na str. 244 (Zn). Plama odpowiada najwyżej 0,01 mg As.

Cynkowy siarczek

ZnS

Zincum sulfuratum — Сернистый цинк, сульфид цинка — Zinc sulfide (sulphide) — Zinksulfid

C. cz. 97,43

Własności

Biały proszek. Występuje w 2 odmianach krystalicznych (regularnej i heksagonalnej, o gęstości 4,14, twardości 3,5—4 i temp. przemiany ok. 900 °C) i bezpostaciowej. Sublimuje w temp. 1350 °C jeszcze mało, a b. silnie powyżej 1475 °C. Wilgotny ZnS na powietrzu utlenia się do siarczanu. Suchy nie zmienia się w suchym powietrzu. W wodzie b. mało rozp. Świeżo strącony rozpuszcza się w 100 g wody w ilości 0,7 mg w temp. 18 °C. Z czasem rozpuszczalność osadu zmniejsza się. I_r jest rzędu 10^{-26}. Rozp. w kwasach.

Wymagania techniczne wg ZN-58/MPCh/01-815

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość ZnS min., %	98,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) wilgoć	1,0	4,0
2) substancje rozp. w H_2O (siarczany)	0,05	0,1
3) chlorki (Cl)	0,0025	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,1	0,2
5) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,005
6) żelazo (Fe)	0,0025	0,005

Otrzymywanie

1) Do rozworu $ZnSO_4$ dodaje[1] się NH_4CH_3COO, ogrzewa i często mieszając przepuszcza H_2S do momentu nasycenia nim roztworu. Gdy osad osiądzie, zlewa się ciecz, osad przemywa 2-proc. CH_3COOH, który nasycono H_2S,

[1] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 494.

a gdy osad osiądzie, powtarza się przemywanie. Następnie osad odsącza się i suszy. Obie te czynności należy wykonać bez dostępu powietrza, jeśli preparat nie ma zawierać tlenku.

2) 100 g $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się [1] w 100 ml wody, chłodzi wodą, dodaje 135 ml NH_4OH (0,91), podgrzewa i dodaje roztwór 0,5 g Na_2S w 5 ml wody. Po zamieszaniu pozostawia się ciecz na noc. Następnie rozcieńcza się wodą do obj. 1 l, sączy, przesącz ogrzewa do temp. 80—90 °C i wlewa doń roztwór 18 g $Na_2S \cdot 5H_2O$ (cz. d. a.) w 18 ml wody. Ogrzewa się jeszcze przez 30 min, po czym sączy, osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 85-90 °C.

3) ZnS do luminoforów musi być bardzo czysty. W tym celu [2] do 700 ml 10-proc. przesączonego roztworu $ZnCl_2$ (techn.) dodaje się 5 ml roztworu NaClO, zawierającego 30% aktywnego Cl, i ogrzewa przez godzinę do temp. 70—75 °C. Roztwór chłodzi się, odsącza osad $Fe(OH)_3$, przesącz ogrzewa do temp. 75—80 °C i mieszając dodaje 10 ml 10-proc. Na_2S (cz. d. a.). W tych warunkach strąca się nieco ZnS i trudniej rozpuszczalne siarczki. Roztwór ogrzewa się przez godzinę i na drugi dzień sączy. Do przesączu dodaje się 2 ml H_2O_2, ogrzewa przez 1 godz w temp. 80 °C, dodaje 7 ml 30-proc. $(NH_4)_2CO_3$ (ch. cz.), znowu ogrzewa przez godzinę i pozostawia na noc. Sączy się, przesącz zobojętnia HCl (wobec czerwieni Kongo) i przepuszcza H_2S. Gdy osad osiądzie, sączy się i osad przemywa wodą, aż usunie się chlorki. Wilgotny osad suszy się w ciągu kilku godzin w suszarce ogrzanej do temp. 70—80 °C. Uzyskuje się 9—10 g preparatu (30—38%), który przechowuje się w słoju z żółtego szkła z doszlifowanym korkiem.

4) Inna metoda otrzymywania bardzo czystego ZnS [1]. 1 kg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (cz. lub cz. d. a.) rozpuszcza się w 2,5 l wody, dodaje 1—2 ml stęż. H_2SO_4 i kroplami 3—4 ml wody bromowej, aż ciecz będzie miała trwałe, żółte zabarwienie. Po upływie 30 min roztwór zobojętnia się amoniakiem i dodaje 100 ml świeżo przyrządzonego roztworu $(NH_4)_2S$, rozcieńczonego 100 ml wody. Roztwór miesza się przez 10—12 godz, sączy i z przesączu strąca ZnS za pomocą H_2S. Osad odsącza się, przemywa i suszy jak w metodzie 3. Uzyskuje się 280 g preparatu.

Cynkowy tlenek

ZnO

(Biel cynkowa)

Zincum oxydatum — Окись цинка — Zinc oxide — Zinkoxyd

C. cz. 81,37

Własności

Biały bezpostaciowy proszek o gęstości zależnej od stosowanej metody pomiaru (krystaliczny 5,60). Termicznie trwały. Ogrzewany powyżej temp.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 576.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 576; Gmelin, Nr systematyczny **32** (Zn), str. 197; Luminofory: E. Tiede, p. Brauer, tłum. ros., str. 805 i następne.

250 °C zaczyna barwić się na żółto, lecz po oziębieniu znowu staje się biały. W wodzie nierozp. Rozp. w kwasach (mineralnych i octowym), w amoniaku i roztworze $(NH_4)_2CO_3$.

Wymagania techniczne

	TWT/POCh/Tow/2/60	GOST 10262-62			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość ZnO min., %	99,0	99,5	99,5	98,5	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w kwasach	0,02	0,005	0,005	0,01	wg przep.	0,01
2) chlorki (Cl)	0,004	0,003	0,005	0,01	0,002	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01
4) azotany (NO_3)	0,01	0,0005	0,0005	0,001		0,001
5) metale ciężkie (Pb)	0,02	0,005	0,01	0,05	0,01	0,01
6) żelazo (Fe)	0,005	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,0005
7) mangan (Mn)	0,001	0,0002	0,0002	0,0005		
8) arsen (As)	0,001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0004	0,0001
9) miedź (Cu)		0,0005	0,0005	0,001		
10) metale alkaliczne (SO_4)	0,25	{0,025 {0,005	{0,025 {0,005	{0,025(Na) {0,005(K)		
11) wapń (Ca)		0,01	0,01	0,01		0,01
12) substancje redukujące $KMnO_4$		0,005	0,008	0,024	0,0025[1]	0,0056[2]

Otrzymywanie

1) 27,3 g bezw. $ZnCl_2$ rozpuszcza się[3] w 200 ml wody i dodaje 2,5 ml 2 n HCl. Oddzielnie rozpuszcza się 31,3 g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ w 220 ml wody i dodaje 2,5 ml 2 n NH_4OH. Oba roztwory ogrzewa się do temp. 70 °C, po czym stale mieszając, wlewa się cienkim strumieniem roztwór $(NH_4)_2C_2O_4$ do roztworu $ZnCl_2$. Osad $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ przemywa się wodą przez dekantację tak długo, aż usunie się z niego jony Cl, po czym osad odsącza się, przenosi do płaskiej parownicy i umieszcza w suszarce, którą stopniowo w ciągu 6 godz ogrzewa się do temp. 240 °C. Tę temp. utrzymuje się jeszcze przez 12 godz. Prawie całkowicie bezw. szczawian praży się w końcu przez 4 godz w temp. 400 °C. Otrzymuje się aktywny ZnO.

ZnO można też otrzymać przez prażenie $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ lub $Zn(NO_3)_2$.

2) 140 g $(NH_4)_2CO_3$ (cz. d. a.) rozpuszcza się[4] w 200—250 ml wody, dodaje 50 ml NH_4OH (0,91; cz. d. a.) i stale mieszając rozpuszcza się 50 g techn. ZnO (biel cynkowa). Gdy ZnO rozpuści się, co wymaga 20—40 min, dodaje się 20 g wiórów cynkowych w celu strącenia Pb. Gdy próba z wodą siarko-

[1] Podane jako (0). Preparat nie powinien jeszcze tracić przy prażeniu więcej niż 1,0% i może zawierać węglany, cynk metaliczny i inne metale wg przepisu.
[2] Preparat nie powinien jeszcze zawierać więcej niż 0,0005% PO_4.
[3] R. Fricke i R. Wagner, p. Brauer, tłum. ros., str. 758.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 575.

wodorową wykaże, że nie ma już jonów Pb w roztworze, sączy się przez podwójny sączek zwilżony 10-proc. NH_4OH. Przesącz odparowuje się do 1/3 objętości, przy czym wydziela się NH_3, CO_2 i strąca się sól zasadowa. Ciecz sączy się przez płótno i osad przemywa 3—4 razy wodą, po czym suszy w temp. 100—125 °C i praży w 400 °C, aż próbka preparatu będzie się rozpuszczała w kwasach bez wydzielania CO_2. Uzyskuje 30—34 g preparatu „cz. d. a. bez siarki" (60—70%).

3) ZnO do luminoforów uzyskuje się [1] z $Zn(NO_3)_2$ otrzymanego wg metody 2 (str. 248) i nie zawierającego więcej niż 0,001% SO_4^{2-}. W tym celu rozpuszcza się 100 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 300 ml wody, dodaje 5 ml roztworu $(NH_4)_2S$ i pozostawia przez dobę, od czasu do czasu mieszając, po czym sączy się (jeśli trzeba), rozcieńcza jednakową objętością wody i mieszając dodaje NH_4OH (0,92; cz. d. a.), aż strąci się Zn całkowicie, do czego potrzeba ok. 55 ml NH_4OH. Osad $Zn(OH)_2$ odsącza się, przemywa 8—10 razy gorącą wodą, biorąc jej po 50—60 ml, i dokładnie odsącza się, po czym suszy w temp. 100—120 °C, często przy tym mieszając, i praży przez 3—4 godz w temp. 500—550 °C. Uzyskuje się ok. 20 g preparatu (70%).

Badanie czystości [2] (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość ZnO. 1,8—2,0 g ZnO świeżo wyprażonego rozpuszcza się w 50 ml 1 n HCl, dodaje 2,5 g NH_4Cl i odmiareczkowuje nadmiar kwasu za pomocą 1 n NaOH używając zieleni bromokrezolowej jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,04069 g ZnO.

2. Roztwór. 25 g ZnO rozpuszcza się w 200 ml 5 n HCl i 50 ml wody. Roztwór powinien być bezbarwny i zawierać tylko ślad substancji nierozp.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 5 g ZnO w 30 ml 5 n HNO_3 i 20 ml wody i dodaje 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w roztworze zawierającym 0,1 mg Cl^-, 50 ml wody, 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g ZnO w 45 ml wody i 6 ml 5 n HCl, dodaje 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i odstawia na 1 godz. Nie może pojawić się ani zmętnienie, ani osad.

5. Węglany i cynk metaliczny. 5 g ZnO rozpuszcza się w 50 ml 5 n HCl zawierającego 1 kroplę roztworu $Pb(CH_3COO)_2$. Gaz nie powinien wydzielać się, a roztwór powinien być klarowny i nie zawierać czarnych cząstek.

6. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g ZnO w 12 ml 5 n HCl i 10 ml wody, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej jak przy badaniu cynku metalicznego.

7. Ołów. Rozpuszcza się 5 g ZnO w 25 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi i rozcieńcza wodą do 100 ml. Roztwór dzieli się na 2 równe części i jedną z nich poddaje się analizie polarograficznej w zakresie od −0,2 do −0,65 V. Do drugiej części dodaje się 0,25 mg Pb^{2+} i tak samo analizuje. Wysokość fali w pierwszej części roztworu nie powinna być większa od wzrostu wysokości fali w drugiej części.

8. Inne metale. 1 g ZnO rozpuszcza się w 6 ml 5 n CH_3COOH i 20 ml wody, rozcieńcza do 100 ml i dodaje 16 ml 5 n NH_4OH. Po upływie 30 min roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

9. Substancje redukujące $KMnO_4$. 5 g ZnO miesza się z 30 ml wody i 0,25 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Dodaje się 75 ml wody i 5 ml stęż. H_2SO_4 i (jeśli trzeba) ogrzewa, aby rozpuścić ZnO. Chłodzi się i dodaje 0,15 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać przez 15 min.

10. Arsen. 2,5 g ZnO rozpuszcza się w 15 ml stęż. HCl, zawierającego w 1 1 1 ml bromu i 3 g KBr, i w 50 ml wody, dodaje kilka kropli roztworu [3] $SnCl_2$ w celu

[1] Kariakin i Angiełow, str. 575.
[2] Badanie preparatu do celów leczniczych p. Farmakopea Polska III, str. 678.
[3] 330 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ i 100 ml stęż. HCl uzupełnia się wodą do 1 l.

usunięcia nadmiaru Br_2 (roztwór odbarwia się) i oznacza As jak opisano w przypadku badania cynku (str. 244). Plamka powinna odpowiadać zawartości najwyżej 0,01 mg As.

11. Strata przez prażenie. Praży się 2 g ZnO w temp. 600 °C. Strata masy nie powinna przekraczać 20 mg.

Cynkowy węglan zasadowy

$ZnCO_3 \cdot nZn(OH)_2$ (skład zmienny)

Zincum subcarbonicum — Основной углекислый цинк — Zinc subcarbonate (carbonate) — Basisches Zinkcarbonat

Własności

Biały proszek, nierozp. w wodzie i alkoholu, rozp. w kwasach i w roztworach soli amonowych z wyjątkiem $(NH_4)_2S$.

Wymagania techniczne

	ZN-56/MPCh/F-690		TY OPY 141-59	Baker	Rosin
Gatunek	Cz d. a.	Cz.	Cz.	An. reag.	
Zawartość ZnO min., %	64,0	63,0	70—74	70,0	70
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) substancje nierozp. w H_2SO_4	0,01	0,02	0,02	0,020	0,010
2) wolna zasada (Na_2CO_3)	0,05	0,1	0,05		0,05
3) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,01	0,002	0,002
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,010	0,010
5) azotany (NO_3)	0,005	0,01	0,05	0,001	0,01
6) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,010
7) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,005	0,002	0,005
8) arsen (As)	0,0003	0,0005	0,0005		0,0003
9) miedź (Cu)			0,02		
10) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,3	0,5	0,01 Mg 0,04 Ca 0,05 Na	0,40	0,30

Otrzymywanie [1]

Do wrzącego 10-proc. roztworu $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ wkrapla się 10-proc. roztwór $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (biorąc 2 lub 4 mole Na_2CO_3 na 1 mol $ZnSO_4$), po 5 min (po wlaniu $ZnSO_4$) odstawia się palnik, ciecz pozostawia na 24 godz, osad przemywa przez dekantację gorącą wodą, aż usunie się siarczany, i suszy na powietrzu (Kariakin i Angiełow [2] podają, że w temp. 100 °C).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość głównego składnika. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml 1 n H_2SO_4, dodaje oranżu metylowego i miareczkuje 1 n NaOH. 1 ml 1 n H_2SO_4 = = 0,04069 g ZnO.

[1] Gmelin, Nr systematyczny 32 (Zn), str. 252. Otrzymywanie węglanu obojętnego p. F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 498 lub t. II, str. 951.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 579.

2. Substancje nierozp. w H_2SO_4. 10 g preparatu daje się małymi porcjami do 100 ml wody i 7 ml H_2SO_4 (1,84), następnie ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej. Jeśli jest osad, odsącza się go, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Nie powinno go być więcej niż 1,0 mg.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 2 ml HNO_3 i 20 ml wody, po czym dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Azotany. Miesza się 0,5 g preparatu z 8 ml wody, dodaje ok. 5 mg NaCl i 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i ostrożnie 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się co najmniej przez 5 min.

5. Siarczany. Do 1 g preparatu dodaje się 5 ml wody i HCl w ilości wystarczającej do rozpuszczenia. Roztwór odparowuje się do objętości ok. 2 ml, dodaje 1 ml 1 n HCl i 20 ml wody, a potem 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,1 mg SO_4^{2-} (w oryginale 0,2 mg), 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

6. Węglany alkaliczne. 3 g preparatu gotuje się przez 5 min z 30 ml wody, chłodzi, rozcieńcza wodą do 30 ml i sączy. Do 20 ml przesączu dodaje się 1 kroplę oranżu metylowego i miareczkuje 0,1 n HCl do pojawienia się różowego zabarwienia. Nie powinno zużyć się więcej niż 0,2 ml kwasu.

7. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i 2 ml H_2SO_4, po czym roztwór rozcieńcza do 90 ml. Dodaje się 10 ml stęż. NH_4OH i strąca cynk H_2S. Sączy się bez przemywania, 50 ml przesączu odparowuje i osad praży. Osadu może być najwyżej 1,5 mg.

8. Arsen. Do badania (str. 244) bierze się 1 g preparatu. Plamka na papierze może odpowiadać najwyżej $3 \cdot 10^{-6}$ g As.

9. Żelazo. Ogrzewa się 1 g preparatu z 5 ml wody i kroplami dodaje HCl, aż osad rozpuści się. Ciecz chłodzi się i rozcieńcza do 25 ml. Do 10 ml dodaje się 5 ml wody, 1 ml HCl, 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się cieczy. Barwa warstwy butanolowej nie powinna być ciemniejsza od zabarwienia takiej warstwy w roztworze zawierającym 0,02 mg Fe^{3+} w 50 ml wody i te same ilości odczynników.

10. Ołów. Ogrzewa się 0,5 g preparatu z 10 ml wody, dodaje kroplami HNO_3, aż osad rozpuści się, a następnie NH_4OH do utworzenia się małej ilości trwałego osadu, który rozpuszcza się, dodając dokładnie wystarczającą ilość HNO_3, po czym roztwór rozcieńcza się do 25 ml (R). Do 5 ml roztworu R daje się 0,03 mg Pb^{2+} i mieszając 30 ml 10-proc. NaCN, po czym rozcieńcza do 50 ml (A). Do pozostałych 20 ml roztworu R daje się 30 ml 10-proc. NaCN (B). Do obu roztworów dodaje się po 0,5 ml świeżo przyrządzonego, ok. 5-proc. Na_2S. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

Cynowy chlorek

$SnCl_4$ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$

Stannum tetrachloratum — Хлорное олово, хлорид олова (IV) — Stannic chloride, tin tetrachloride — Zinnchlorid, Stannichlorid, Zinn (IV) -chlorid

C. cz. 260,50; C. cz. 350,58

Własności

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ — biała, półprzezroczysta, krystaliczna substancja (jednoskośna), topniejąca w temp. 60 °C i rozpływająca się na powietrzu. Łatwo rozp. w wodzie i alkoholu.

$SnCl_4$ — bezbarwna, ruchliwa i dymiąca na powietrzu ciecz o gęstości 2,23 (20 °C), tt. — 30,2 °C, tw. 114 °C. Przyciąga wilgoć z powietrza i two-

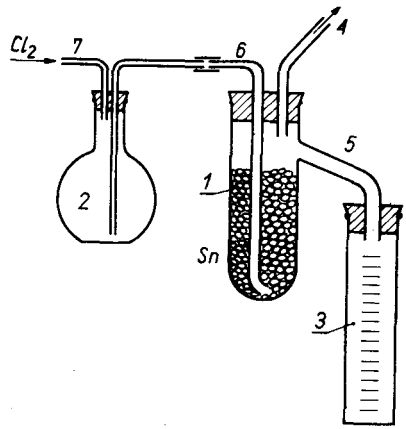
rzy wodziany. Rozp. w wodzie[1] (po ogrzaniu hydrolizuje) z wydzieleniem znacznej ilości ciepła, w bezw. alkoholu, acetonie i w każdym stosunku w CS_2.

Wymagania techniczne dla $SnCl_4 \cdot 5H_2O$

Gatunek	ZN-58/MPCh/N-836[2]		Baker[3]	Rosin[4]
	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ min., %	99—101		99,0—101,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) rozpuszczalność w H_2O	wg przep.	nie norm.		wg przep.
2) substancje nierozp. w HCl	0,0025	0,005	0,010	
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,001	0,01
4) metale ciężkie (Pb)	0,0025	0,005		
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001
6) chlorek cynawy ($SnCl_2$)	0,01	0,02		
7) wolny chlor (Cl_2)	0,005	0,01	0,0005	
8) arsen (As)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
9) antymon (Sb)				0,005
10) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,025	0,05	0,050	0,05

Otrzymywanie

1) Wodzian. Do 33 ml wody[5] małymi porcjami dodaje się 100 g $SnCl_4$. Ciecz silnie się rozgrzewa. Po ochłodzeniu — przy stałym mieszaniu — ciecz krzepnie. Uzyskuje się 100—103 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (85%).



Rys. 15. Otrzymywanie $SnCl_4$ (*G. Brauer, Handbuch,* t. I. str. 647, rys. 241)

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 151.

[2] Takie same są wymagania wg ZN-58/MPCh/N-835 dla bezw. $SnCl_4$, z tym, że podają jako minimalną zawartość preparatu 99,0 lub 98,5%.

[3] Wymagania dla bezw. $SnCl_4$ nie podają zawartości substancji nierozp. w HCl i dozwalają mniejszą zawartość Fe (do 0,0002%).

[4] Wymagania dla bezw. $SnCl_4$ są takie same z tym, że dochodzi jeszcze zawartość wolnego chloru Cl_2 (wg przepisu).

[5] Kariakin i Angiełow, str. 443.

2) Bezwodny $SnCl_4$. a) Reakcję przeprowadza się w aparaturze przedstawionej na rys. 15. Szeroką probówkę *1* z jenajskiego szkła napełnia [1] się granulkami Sn tak, że znajdują się o 1—2 cm poniżej szerokiej, bocznej rurki 5, którą $SnCl_4$ będzie spływać do odbieralnika *3*. Do probówki daje się kilka mililitrów $SnCl_4$, tak aby koniec rurki 6 doprowadzającej suchy, czysty Cl_2, był zanurzony w cieczy, i wprowadza się Cl_2 rurką 7 do naczynia 2. Nadmiar Cl_2 uchodzi rurką 4 łączącą się za pomocą rurki z $CaCl_2$ z wyciągiem. Gdy zacznie się reakcja (cyna może łączyć się z Cl_2 ze zjawiskiem ognia), chłodzi się probówkę wodą i tak reguluje szybkość Cl_2, aby $SnCl_4$ nie wrzał [2]. Probówka szybko napełnia się $SnCl_4$, który zaczyna spływać do odbieralnika *3*. Wydajność reakcji prawie ilościowa. Do surowego produktu dodaje się folię cynową (staniol) i pozostawia na kilka godzin (wstrząsając co pewien czas), aby związać wolny Cl_2, po czym destyluje w aparaturze zaopatrzonej w szlify i zabezpieczonej przed wilgocią. Nie należy oddestylowywać do końca, gdyż preparat może zawierać $FeCl_3$.

b) $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ zalewa się w kolbie ze szlifem [3] nieco większą od wyliczonej teoretycznie ilością $SOCl_2$ i ogrzewa przez kilka godzin zamknąwszy kolbę korkiem z chłodnicą zwrotną i rurką z $CaCl_2$. Zachodzi reakcja

$$SnCl_4 \cdot 5\,H_2O + 5\,SOCl_2 = SnCl_4 + 5\,SO_2 + 10\,HCl$$

Po skończonej reakcji usuwa się nadmiar $SOCl_2$ przez destylację, a resztki $SOCl_2$, SO_2 i HCl przez kilkakrotne wypompowywanie powietrza z kolby w temp. pokojowej. W końcu produkt oczyszcza się przez destylację frakcyjną. Czysty produkt wrze w temp. 114 °C.

c) Przez warstwę 200 g bezw. $SnCl_2$ przepuszcza się [4] czysty i suchy Cl_2 z szybkością 60—70 pęcherzyków na minutę. $SnCl_2$ szybko rozgrzewa się do temp. 70—80 °C i zamienia w ciekły $SnCl_4$. Koniec reakcji poznaje się po obniżaniu się temp.

Surowy produkt oczyszcza się jak w metodzie 2a. Uzyskuje się 250 g $SnCl_4$ (90%).

Badanie czystości [5]

1. Rozpuszczalność. 2 ml $SnCl_4$ powinno rozpuszczać się w 100 ml wody, dając roztwór klarowny i bezbarwny.

2. Wolny Cl_2. 1 ml $SnCl_4$ rozpuszcza się w 20 ml wody, chłodzi, dodaje 1 ml $CHCl_3$ i 2 krople 10-proc. KJ oraz wstrząsa. Chloroform nie powinien w ciągu minuty zabarwić się na fioletowo.

3. Siarczany. 1 ml $SnCl_4$ rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 0,5 ml HCl i sączy (jeśli trzeba). Przesącz ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

4. Antymon. Rozcieńcza się 1 ml $SnCl_4$ wodą do 50 ml. 5 ml przenosi się do małego rozdzielacza i dodaje 3 ml HCl. W drugim podobnym rozdzielaczu umieszcza się roztwór, zawierający 0,01 mg Sb w 5 ml wody, i dodaje 3 ml HCl. Do obu roztworów dodaje się po 3 krople 10-proc. $NaNO_2$, miesza i ogrzewa przez minutę

[1] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 647.

[2] Zamiast rurki *4* można stosować chłodnicę zwrotną i jej górny koniec przez rurkę z $CaCl_2$ połączyć z wyciągiem.

[3] H. Hecht: *Z. anorg. Chem.* **254**, 37 (1947).

[4] Kariakin i Angiełow, str. 443.

[5] Wg Rosina. Przepisy są opracowane dla $SnCl_4$. Badając $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ należy brać do badania 2 g preparatu zamiast 1 ml $SnCl_4$.

do temp. 50 °C. Chłodzi się, dodaje po 5 ml wody, 5 ml 0,01-proc. roztworu rodaminy B i 15 ml toluenu. Ciecze wstrząsa się przez 1 min, czeka, aż się rozwarstwią, i odrzuca warstwy wodne (dolne). Górne warstwy wytrząsa się z 5 ml 10-proc. HCl i po rozwarstwieniu się cieczy odrzuca warstwy dolne. Do toluenu dodaje się po ok. 1 g granulowanego, bezw. Na_2SO_4 i wstrząsa, aż ciecz będzie klarowna. Toluen wylewa się do oddzielnych cylindrów miarowych, rozdzielacz i Na_2SO_4 przemywa 5 ml toluenu, który również przelewa się do odpowiedniego cylindra. Roztwory w cylindrach uzupełnia się toluenem do obj. 25 ml i miesza. Czerwone zabarwienie w cylindrze z $SnCl_4$ nie powinno być ciemniejsze niż w cylindrze drugim.

5. *Arsen.* Do badania bierze się 0,5 ml $SnCl_4$. Zabarwienie papierka (str. 244) może odpowiadać maks. $5 \cdot 10^{-6}$ g As.

6. *Substancje niestrącalne przez H_2S.* 2 ml $SnCl_4$ rozcieńcza się 220 ml wody, ogrzewa do temp. 70 °C, strąca cynę siarkowodorem i sączy. Do 100 ml przesączu dodaje się 0,5 ml H_2SO_4, odparowuje do sucha i praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

7. *Żelazo.* Do osadu z poprzedniej próby dodaje się 2 ml HCl, 0,5 ml HNO_3 i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN oraz miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto 0,02 mg Fe^{3+} zamiast osadu.

Cynowy siarczan

$$Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$$

Stannum sulfuricum oxydatum — Сернокислое окисное олово, сульфат олова (IV) — Stannic sulphate (sulfate) — Zinn (IV)-sulfat, Stannisulfat

C. cz. 346,84

Własności

Bezbarwne, heksagonalne kryształy, b. higroskopijne, w wodzie hydrolizujące (z wydzieleniem kwasu α-cynowego), łatwo rozp. w rozcieńczonym H_2SO_4.

Otrzymywanie

1) Do 260 g $SnCl_4$ dodaje się [1] (pod wyciągiem) małymi porcjami 440 g 50-proc. H_2SO_4. Mieszaninę odparowuje się do konsystencji gęstego syropu, który nakłada się cienką warstwą na szklane lub porcelanowe płytki i suszy w próżni. Zestaloną substancję rozdrabnia się. Wydajność ilościowa.

2) Świeżo strącony osad kwasu α-cynowego rozpuszcza się [2] w nadmiarze gorącego, rozc. H_2SO_4. Roztwór odparowuje się, wydzielone kryształy odsącza przez szklany sączek i suszy na glinianych płytkach w eksykatorze nad P_2O_5. Produkt przechowuje się w zatopionych ampułkach.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 439.
[2] A. Ditte: *Compt. rend.* 104, 172 (1887).

Cynowy siarczek

SnS_2

Stannum bisulfuratum — Серное олово, сульфид олова (IV), „сусальное золото" — Stannic (sulphide) (sulfide), mosaic gold, tin bronze — Stannisulfid, Zinn (IV)-sulfid, Mussivgold

C. cz. 182,82

Własności

Złocistożółte, silnie błyszczące kryształy w postaci blaszek lub łusek, o gęstości 4,5. Miękkie jak talk. Ogrzewane zmieniają barwę poprzez ciemnoczerwoną w ciemnobrunatną, prawie czarną, lecz oziębione odzyskują pierwotne zabarwienie. Ogrzane powyżej temp. 600 °C rozkładają się na SnS i S.

Nierozp. w wodzie i rozcieńczonych kwasach. Rozp. w wodzie królewskiej, w roztworach siarczków alkalicznych i amonu oraz wodorotlenków alkalicznych.

Otrzymywanie

W porcelanowej parownicy łagodnie[1] ogrzewa się 6,5 cz. Hg z 14 cz. wiórów Sn na łaźni piaskowej pod dobrym wyciągiem. Po skończonym rozpuszczaniu stop oziębia się i w momencie krzepnięcia rozciera prętem szklanym na grube ziarna, które później można dokładniej sproszkować. Otrzymany amalgamat miesza się z 8 cz. kwiatu siarczanego i 6,8 cz. NH_4Cl, przenosi do glinianego tygla, przykrywa pokrywką porcelanową lub glinianą i pod wyciągiem (ze względu na pary Hg) ogrzewa na łaźni piaskowej przez dłuższy czas do temp. ok. 400 °C, aż ustanie wydzielanie się par. Szybko podwyższa się temperaturę do początku czerwonego żaru. Gdyby wydzielała się para siarki lub brunatna masa miejscami czerniała, przerywa się ogrzewanie i tygiel powoli chłodzi. Cała operacja trwa 3—4 godz. Oziębiony tygiel ostrożnie rozbija się i oddziela górną warstwę zawierającą najpiękniejsze kryształy. Niższe warstwy również zawierają kryształy SnS_2, lecz mniej dobrze wykształcone. Na dnie jest zwykle siarka.

Otrzymany SnS_2 można oczyścić przez sublimację.

Cynowy tlenek

SnO_2

(Dwutlenek cyny)

Stannum oxydatum, acidum stannicum anhydricum — Двуокись олова, окись олова (IV), оловянный ангидрид — Stannic oxyde, stannic anhydride — Zinnsäureanhydrid, Stannioxyd, Zinn (IV)-oxyd

C. cz. 150,69

Własności

Biały lub lekko szary proszek o gęstości 6,95 i tt. 1127 °C. Nierozp. w wodzie, alkoholu i kwasach (na zimno). Stapiany z alkaliami tworzy cyniany.

[1] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 658.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-878 Cz.	BTYPY-1089-54[1] Cz. d. a.	BTYPY-1089-54[1] Cz.	B. D. H. (Cz.)	Baker An. reag.
Zawartość SnO_2 min., %		99,8	99,5		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje rozp. w H_2O	0,05	0,05	0,10		0,25
2) straty prażenia	0,2	0,2	0,4	0,2	0,20
3) wolna zasada (NaOH)	0,2				
4) chlorki (Cl)	0,005				0,005
5) siarczany (SO_4)	0,02	brak zmętnienia			0,010
6) ołów (Pb)	0,05	0,01	0,05	0,05	
7) żelazo (Fe)		0,003	0,006		
8) arsen (As)	0,002			0,002	

Otrzymywanie [2]

1) Przez prażenie kwasu cynowego w temp. 400—500 °C.

2) 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się w 80 ml wody i 15 ml HCl (1,19), roztwór sączy i do przesączu małymi porcjami dodaje NH_4OH (0,91), aż ciecz będzie słabo zasadowa (wobec lakmusu), do czego potrzeba ok. 75 ml amoniaku. Osad $Sn(OH)_2$ odsącza się i 3 razy przemywa wodą, porcjami po 50 ml, po czym suszy przez 5 godz w temp. 50—60 °C, mieszając co pewien czas. Suchą masę praży się przez 5—6 godz w temp. 800—900 °C. Uzyskuje się 62—63 g SnO_2. Wydajność 93%.

Cyrkonowy azotan

$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$

Zirconium nitricum — Азотнокислый цирконий — Zirconium nitrate — Zirkoniumnitrat

C. cz. 429,32

Własności

Białe, silnie higroskopijne kryształy lub biała masa. Dobrze rozp. w alkoholu i b. dobrze w wodzie. Roztwór wodny ma odczyn kwaśny. Sól należy przechowywać w naczyniach szczelnie zamkniętych.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 437; preparat powinien przechodzić bez reszty przez jedwabne sito o 576 oczkach/cm².

[2] Kariakin i Angiełow, str. 437.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1961)		TY MXII 2244-50[1])		Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość ZrO_2 min., %	45,6	44,8	45,6	44,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) chlorki (Cl)	0,002	0,02	0,002	0,02	0,002
2) siarczany (SO_4)	0,002	0,05	0,002	0,05	0,10
3) kwas krzemowy (SiO_2)	0,02	0,10	0,02	0,10	
4) metale ciężkie (Pb)					0,005
5) żelazo (Fe)	0,007	0,01	0,007	0,01	0,010
6) tytan (Ti)	0,005	0,01	0,005	0,01	
7) wapń (Ca)	0,005	0,08	0,005	0,08	2)

Otrzymywanie

$Zr(OH)_4$, otrzymany np. przez działanie amoniaku na rozpuszczalne sole cyrkonowe i dokładnie wymyty, rozpuszcza się w HNO_3. Roztwór odparowuje się w próżni nad P_2O_5 i NaOH w temp. ok. 15 °C. Preparat wydziela się w postaci dużych, przezroczystych, pryzmatycznych kryształów.

Przez odparowywanie roztworu w temp. 75 °C do sucha uzyskuje się $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ w postaci białego proszku rozp. w wodzie i alkoholu.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Rozpuszczalność. 1 g preparatu powinien rozpuścić się w 20 ml wody całkowicie dając roztwór klarowny lub wykazujący najwyżej ślad opalescencji.

2. Chlorki. Roztwór 1 g preparatu w 20 ml wody sączy się, jeśli nie jest klarowny, dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

3. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml gorącej wody i powoli wlewa do 5 ml NH_4OH (0,91) i 20 ml wody. Gotuje się przez 15 min, chłodzi, rozcieńcza wodą do 100 ml i sączy (S).

10 ml roztworu S (w oryginale 20 ml) zobojętnia się HCl, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 1 ml HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Jeśli tworzy się zmętnienie, nie powinno być większe niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,2 mg SO_4^{2-}, 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

4. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 50 ml roztworu S (p. próba 3) odparowuje się do objętości ok. 10 ml, sączy (jeśli trzeba), dodaje kilka kropli H_2SO_4, odparowuje i praży do stałego ciężaru. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

5. Glin. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, roztwór wlewa — mieszając — do 10 ml 10-proc. NaOH i 10 ml wody, a następnie sączy. Do 20 ml przesączu dodaje się 1 g NH_4Cl i gotuje przez 2 min. Nie powino pojawić się żadne zmętnienie.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i sączy (jeśli roztwór nie jest klarowny) (roztwór R). Do 10 ml roztworu R dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, roztwór 0,5 g octanu sodu w 10 ml wody i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 30 ml roztworu R dodaje się roztwór 0,5 g octanu sodu w 10 ml wody (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy niż roztwór A.

---

[1]) Wg katalogu Sojuzchimeksportu.

[2]) Preparat powinien jeszcze wykazywać rozpuszczalność wg przepisu, zawierać glin i tor wg przepisu (po ok. 0,1%) oraz metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany) w ilości do 0,10%.

7. Żelazo. Do pozostałych 10 ml roztworu R (p. próba 6) dodaje się 0,5 ml HCl i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia. Czerwone zabarwienie warstwy butanolowej nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Fe^{3+}.

8. Tor. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 25 ml wody, roztwór sączy (jeśli trzeba), ogrzewa do temp. ok. 50 °C i dodaje 2 ml 10-proc. KF. W ciągu 10 min nie powinno pojawić się żadne zmętnienie.

Cyrkonowy siarczan

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Zirconium sulfuricum — Сернокислый цирконий — Zirconium sulfate (sulphate) — Zirkoniumsulfat

C. cz. 355,40

Własności

Biały, krystaliczny (rombowy) proszek, rozp. w wodzie (1 g w 1 ml), nierozp. w alkoholu. Ogrzany topi się w wodze krystalizacyjnej [1].

Przez odparowywanie ze stęż. H_2SO_4 w temp. 350—380 °C uzyskuje się sól bezwodną $Zr(SO_4)_2$ jako drobnokrystaliczny proszek, silnie higroskopijny. Na powietrzu początkowo tworzy nietrwały roztwór, z którego wykrystalizowuje $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Silnie prażony rozkłada się z wydzieleniem ZrO_2. Z roztworów rozcieńczonych lub ogrzanych powyżej temp. 40 °C wydziela się sól zasadowa.

Wymagania techniczne wg TU MXП 2443-50

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość ZrO_2 min., %	34,0	33,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)	0,002	0,02
2) krzemionka (SiO_2)	0,02	0,10
3) żelazo (Fe)	0,005	0,01
4) tytan (Ti)	0,005	0,01
5) wapń (Ca)	0,004	0,08

Otrzymywanie

1) ZrO_2 rozpuszcza się w gorącym, stęż. H_2SO_4 i nadmiar kwasu usuwa przez ogrzewanie w temp. 350—380 °C. Otrzymaną bezwodną sól rozpuszcza się w wodzie, zakwasza H_2SO_4 (bez zakwaszania przy odparowywaniu tworzy się sól zasadowa) i odparowuje na łaźni wodnej do początku krystalizacji. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, przemywa alkoholem (lepiej acetonem!) i suszy na powietrzu. Roztwór $Zr(SO_4)_2$ można też odparowywać w próżni nad H_2SO_4.

[1] Ponieważ w czasie elektrolizy wodnego roztworu tej soli Zr wydziela się na anodzie, a nie na katodzie, przypisują tej soli wzór: $H_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

2) Oczyszczanie soli cyrkonowych [1]. Do 2 obj. dostatecznie stężonego roztworu np. $Zr(SO_4)_2$ lub $ZrOCl_2$ wlewa się 1 obj. stęż. H_2SO_4. Strąca się biały, krystaliczny osad $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Osad ten można rozpuścić w wodzie (1 g w 1 ml) i ponownie strącić stęż. H_2SO_4. W ten sposób nie uwolni się jednak soli od żelaza. Roztwór powinien zawierać ok. 10-proc. HCl. Po każdym strąceniu osad przemywa się wielokrotnie roztworem złożonym z 75 obj. wody, 40 obj. stęż. H_2SO_4 i 5 obj. stęż. HCl, a następnie 3 razy acetonem (a nie alkoholem!). Np. z 1135 g $ZrCl_4$, odpowiadających 1731 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, zawierającego (między innymi zanieczyszczeniami) $< 1‰$ Fe, po rozpuszczeniu w 1800 ml wody z dodatkiem 250 ml stęż. HCl otrzymuje się po dodaniu 1000 ml stęż. H_2SO_4 1640 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Po 5-krotnym strącaniu uzyskuje się 1212 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ z zawartością Fe mniejszą niż 0,0001 ‰. Preparat zawiera jednak 0,01% Cl, od którego można go uwolnić przez dalsze przekrystalizowanie, lecz bez dodawania HCl.

Zawartość Hf w preparacie nie ulega zmianie.

Cyrkonu czterochlorek

$ZrCl_4$

Zirconium tetrachloratum — Четырёххлористый цирконий, хлорид циркония (IV) — Zirconium chloride (tetrachloride) — Zirkonium (IV)-chlorid, Zirkontetrachlorid

C. cz. 233,03

Własności

Biała, krystaliczna substancja o gęstości 2,80. W wilgotnym powietrzu dymi ze względu na hydrolizę, w wyniku której tworzy się HCl. Sublimuje w temp. 331 °C, a topi się w temp. 437 °C (pod ciśn. 25 Atm). W wodzie rozp., lecz ulega hydrolizie z utworzeniem $ZrOCl_2$ i HCl.

Wymagania techniczne wg WWT (1961) dla gatunku cz.

Zawartość ZrO_2 min., %	44,8
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) żelazo (Fe)	0,01
2) wapń (Ca)	0,08
3) kwas krzemowy (SiO_2)	0,10
4) siarczany (SO_4)	0,05
5) tytan (Ti)	0,01

Otrzymywanie

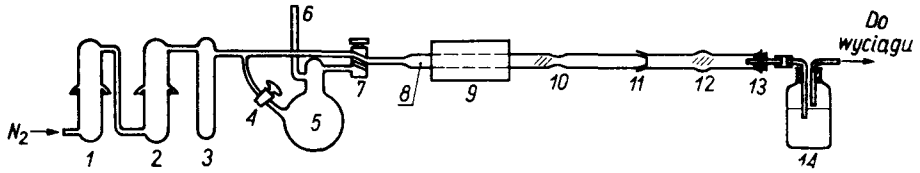
1) Mieszaninę 1 cz. ZrO_2 (ch. cz.) i 4 cz. wyprażonej sadzy [2] lub węgla z cukru ogrzewa się w porcelanowej łódeczce w szklanej rurze do temp. 500 °C w strumieniu Cl_2. Zachodzi reakcja

$$ZrO_2 + 2\,C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + 2\,CO$$

Przesublimowany i zestalony $ZrCl_4$ przesublimowuje się ponownie w temp. 300—350 °C.

[1] P. Ehrlich, p. Brauer, tłum. ros., str. 569.
[2] J. P. Coughlin i E. G. King: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2262 (1950).

2) Aparaturę potrzebną [1] do otrzymywania b. czystego $ZrCl_4$ przedstawiono na rys. 16. Pireksowa rurka *8*, o długości 50 cm i średnicy 18 mm, posiada w miejscu *10* przewężenie, przed którym umieszcza się 5 cm warstwę



Rys. 16. Otrzymywanie $ZrCl_4$ (*Inorganic Syntheses*, t. IV. str. 123, rys. 12)

waty ze szkła Pyrex. W rurze umieszcza się 5 do 15 g ZrO_2 tak, aby po wsunięciu rury do pieca *9* znalazł się on w środku pieca. Po załadowaniu rury i wsunięciu jej do pieca dolutowuje się ją do kurka *7*. Rurę ogrzewa się do temp. 300 ÷ 400 °C i przepuszcza strumień N_2, który osusza się za pomocą P_2O_5 w wieżach *1* i *2*. Rurka *3* jest rurką bezpieczeństwa. Kurek *4* jest zamknięty. Przez *6* wlewa się suchy CCl_4 do kolby *5* i rurkę *6* zatapia.

Wilgoć, pochodzącą z ZrO_2, która skondensowała się między *9* i *10*, usuwa się z rury płomieniem palnika. Do szlifu *11* dołącza się rurkę [2] z pireksową watą szklaną w miejscu *12* i warstwą $CaCl_2$. Suchy N_2 przepuszcza się przez całą noc. Następnego dnia dołącza się do rurki *13* z $CaCl_2$ płuczkę *14* ze stęż. NaOH (rurkę wylotową kieruje się *do wyciągu!*), podwyższa temp. pieca do 450—500 °C, otwiera kurek *4* i przekręcając kurek *7* przepuszcza N_2 przez kolbę z CCl_4 z prędkością 60—80 pęcherzyków na minutę. Zachodzi reakcja

$$ZrO_2 + 2\,CCl_4 = ZrCl_4 + 2\,COCl_2$$

$ZrCl_4$ zaczyna się gromadzić między *9* i *10*. Ogrzewając można go przesublimować przez watę ze szkła Pyrex do części między *10* i *11*. W ciągu godziny uzyskuje się 1 do 2 g $ZrCl_4$.

Gdy pozostaną dziesiąte części grama ZrO_2, zamyka się kurek *4*, przekręca kurek *7* i przepuszcza suchy N_2. Temp. pieca obniża się do 300—400 °C. W takim stanie pozostawia się aparaturę do następnego dnia. Celem tej operacji jest usunięcie C_2Cl_6 z części *10* i *11*. Następnego dnia zamyka się dopływ N_2 i zatapia rurę w miejscu *10* oraz między *11* i *12*.

Cyrkonu dwutlenek

ZrO_2

Zirconium oxydatum — Двуокись (диоксид) циркония — Zirconium oxide (dioxide), zirconia — Zirkoniumdioxyd

C. cz. 123,22

Własności

Biały proszek o gęstości 5,73, tt. 2680 °C i tw. 4300 °C. Istnieje w kilku odmianach. Jego własności zależą od obróbki termicznej. Słabo prażony sto-

[1] W. S. Hummers, S. Y. Tyree, S. Yolles, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 121. Reakcję sprawdzali F. Basolo i L. Bauer i stwierdzili, że aparatura może być prostsza, że można łączyć na gumę i stosować korki gumowe.

[2] Rurka ta może mieć przewężenie między szlifem *11* i miejscem *12*, ułatwiające późniejsze zatopienie rurki w tym miejscu.

sunkowo łatwo rozpuszcza się w kwasach mineralnych, silniej wyprażony rozpuszcza się jeszcze w HF i stęż. H_2SO_4, stopiony reaguje tylko z HF. Daje się stapiać z wodorotlenkami i węglanami metali alkalicznych tworząc cyrkoniany rozpuszczalne w kwasach. Rozpuszczają się one i w wodzie, lecz ulegają hydrolizie, przy czym tworzy się $Zr(OH)_4$ nierozp. w wodzie.

Wymagania techniczne wg WWT (1962) dla gatunku cz.

Zawartość ZrO_2 min., %	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) żelazo (Fe)	0,01
2) wapń (Ca)	0,1
3) krzemionka (SiO_2)	0,3
4) siarczany (SO_4)	0,05
5) tytan (Ti)	0,01
6) sód (Na)	0,3

Otrzymywanie

Otrzymuje się przez prażenie [1] $Zr(OH)_4$, azotanu, szczawianu lub octanu cyrkonowego. Można też prażyć siarczan cyrkonowy lub tlenochlorek. Siarczan po kilkakrotnej krystalizacji praży się w temp. 600—1000 °C, przy czym trudniej jest usunąć ostatnie resztki SO_3. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ rozkłada się już w temp. 300 °C pozostawiając bezpostaciowy ZrO_2. Ogrzany do temp. 500 °C przechodzi w odmianę tetragonalną i zawiera już tylko ślady Cl. Powyżej 600 °C trwałą odmianą jest odmiana jednoskośna.

[1] P. Ehrlich, p. Brauer, tłum. ros., str. 563.

Eszki mieszanina

Смесь Эшка — Eschka's mixture — Eschka-mischung

Jest to mieszanina MgO i bezw. Na_2CO_2 w stosunku 2 : 1.

Wymagania techniczne

	ZN-54/MPCh/BP-215	GOST 5144-49
Gatunek	Cz. d. a.	Cz. d. a.
Zawartość Na_2CO_3, %:	38—32	34—41
Zawartość MgO, %:		59—66
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) wilgoć	3	
2) substancje nierozp. w HCl	0,02	0,05[1])
3) siarczany (SO_4)	0,005	
4) siarka ogólna (S)		0,006

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Siarczany. Do ogrzewanej zawiesiny 10 g preparatu w 200 ml wody dodaje się małymi porcjami 25-proc. HCl, aż preparat rozpuści się (ok. 55 ml), ogrzewa do wrzenia (usuwa CO_2), zobojętnia, dodaje 0,5 ml HCl, sączy (jeśli trzeba), ogrzewa do wrzenia i dodaje 5 ml gorącego 5-proc. $BaCl_2$. Po 15 godz nie powinno być żadnego osadu.

[1]) Oraz strącalne przez H_2SO_4 z roztworu HCl (łącznie).

Fluor

F_2

Fluorum — Фтор — Fluorine — Fluor

C. cz. 38,00

Własności

Jasnozielonożółty gaz, jaśniejszy od Cl_2, w małym stężeniu przypominający zapachem mieszaninę ozonu z chlorem, o tt. —218 °C, tw. —188 °C, t. kryt. —101 °C. Gęstość ciekłego F_2 wynosi 1,14 (—200 °C). Jest najaktywniejszym pierwiastkiem spośród niemetali. Reaguje bezpośrednio z wszystkimi pierwiastkami z wyjątkiem gazów szlachetnych, tlenu, chloru i azotu, często z pojawieniem się płomienia. Z wodą reaguje tworząc HF i O_2 z domieszką O_3. Reaguje też gwałtownie ze związkami organicznymi i wielu związkami nieorganicznymi.

Jest to silniejszy utleniacz od ozonu. *Trujący:* drażni silnie oczy i może doprowadzić do ślepoty, powoduje ciężkie oparzenia skóry i silnie drażni błony dróg oddechowych.

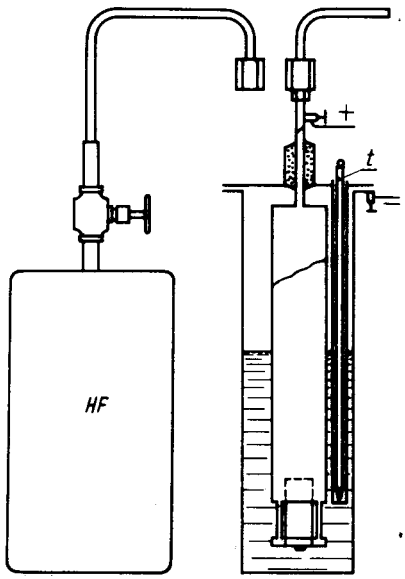
Otrzymywanie

F_2 otrzymuje się elektrolitycznie. W zależności od temp., w której przeprowadza się elektrolizę, rozróżnia się 3 metody: nisko-, średnio- i wysokotemperaturową.

1) Metoda niskotemperaturowa wprowadzona przez Moissana. Metoda ta wymaga stosowania bezwodnego HF jako elektrolitu, co jest i niebezpieczne i kłopotliwe. HF bowiem w obecności F_2 łatwo reaguje z metalami i szybko niszczy elektrolizery. Z tej też przyczyny Moissan do budowy elektrolizerów używał później miedzi zamiast platyny (w przypadku miedzi tworzy się ochronna warstewka). Dalszą wadą tej metody jest konieczność silnego chłodzenia elektrolizera. Moissan stosował do tego celu wrzący CH_3Cl. Później stosowano mieszaninę oziębiającą z $CaCl_2$ lub mieszaninę alkoholu i stałego CO_2 [1].

[1] G. H. Cady, p. J. H. Simons: Фтор и его соединения, t. I, str. 251, tłum. z ang., Moskwa 1953; Vanino, t. I. str. 25; Gmelin, Nr systematyczny 5, str. 14.

2) Metoda średniotemperaturowa [1]. Elektrolizer składa się z cylindrycznego naczynia wysokości 36 cm, o średnicy wewnętrznej 10 cm, zrobionego z metalu Monela [2] lub stali, z blachy o grubości 0,3 cm. Wewnątrz cylindra (rys. 17) znajduje się przegroda z rury miedzianej o średnicy 5 cm; przy-



Rys. 17. Elektrolizer do otrzymywania F_2 (*Inorganic Syntheses*, t. I, str. 142.

trzymuje ją przykrywka z blachy miedzianej, od której jednak jest odizolowana warstwą cementu portlandzkiego. U dołu przegrody są 3 otwory o łącznej powierzchni 10 cm^2. Rura zamknięta jest krążkiem miedzianym, do którego przymocowana jest elektroda niklowa zwinięta w cylinder i zrobiona z blachy o grubości 0,08 mm i powierzchni ok. 23 cm^2. Zamiast blachy można użyć drutu niklowego. U góry przegroda łączy się z miedzianą rurką o średnicy 0,6 cm, którą odprowadza się F_2 i którą łączy się z biegunem dodatnim źródła prądu stałego. Do przykrywki przymocowana jest też rurka miedziana, zatopiona, w której umieszcza się termometr *t* lub termoelement.

Elektrolitem jest bezwodny HF i techn. KF · HF. Czysta sól nie jest konieczna, gdyż wodę i domieszki usuwa się na początku elektrolizy. Elektrolit przygotowuje się następująco: w cylindrycznym naczyniu elektrolizera roztapia się 2 kg KF · HF, a następnie przepuszcza prąd stały o natężeniu 12—16 A, aż zacznie wydzielać się F_2, co poznaje się np. po zapalaniu się gazu świetlnego, a co następuje po ok. 3 godz elektrolizy. W czasie tej elektrolizy wstępnej anodą jest pręt grafitowy, a ciecz utrzymuje się w temp. 250 °C. Gdyby na anodzie pojawiły się iskry, wyłącza się prąd na krótki czas.

Następnie do stopionej i oczyszczonej soli wprowadza się HF, destylując go z cylindra (rys. 17) z niewielką prędkością. Pochłanianie HF związane jest

[1] G. H. Cady, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 142; H. v. Wartenberg, p. Brauer, t. I, str. 142; H. Grubitsch, str. 262; Lux, str. 720.

[2] Stop o składzie 68% Ni, 28% Cu, 2,5% Fe i 1,5% Mn.

z wydzieleniem znacznej ilości ciepła. Temperaturę cieczy obniża się więc stopniowo do 72 °C, wprowadzając jednak dalej HF, aż przyrost masy będzie odpowiadał 43,4% zawartości HF w cieczy.

Do właściwej elektrolizy używa się prądu stałego o napięciu 110 V, przy czym katodą jest naczynie cylindryczne, a anodą elektroda niklowa (na przegrodzie nie wydziela się F_2). Elektrolit utrzymuje się zwykle w temp. 73—75 °C. Można elektrolizować w temp. do 150 °C, lecz wówczas traci się za dużo HF ze względu na jego parowanie oraz za szybko zużywa się anoda. Należy też zwracać uwagę na natężenie prądu, gdyż przy natężeniu > 8 A elektrolizer silnie się rozgrzewa. Do chłodzenia stosuje się wentylator stołowy kierując strumień powietrza na dolną część elektrolizera. Ponieważ w części katodowej zachodzą co pewien czas eksplozje, przykrywkę przymocowuje się do naczynia luźno, pozostawiając szczelinę szerokości 0,3 cm.

Po kilku godzinach pracy należy uzupełnić HF wprowadzając go do elektrolizera w takiej ilości, aby jego zawartość znowu wynosiła 43,4%. Gdy aparatu używa się tylko przez kilka godzin dziennie, można z niego korzystać przez 18 miesięcy.

Pewną odmianą tej metody jest metoda Mathersa i Stroupa [1], którzy stosują $CsF \cdot HF$ jako elektrolit. Ze względu na niską temp. topnienia tej substancji elektrolizować można już w temp. pokojowej. Wadą jednak tej metody jest trudność w otrzymaniu tej substancji i jej wysoka cena.

3) Metoda wysokotemperaturowa (najczęściej stosowana) [2]. Elektrolizer składa się ze zbiornika, przegrody z anodą i elektrolitu. Zbiornik jest zrobiony z rury miedzianej, długości 30 cm, średnicy 7,5 cm, grubości ścian 0,35 cm, zamkniętej u dołu blachą miedzianą o grubości 0,35 cm. Zbiornik owinięty jest arkuszem papieru azbestowego, na który nawinięto nichromowy drut oporowy. Drut ten usztywnia się warstwą cementu alundowego, a całość okrywa warstwą izolacyjną, chroniącą przed utratą ciepła. Zbiornik służy za katodę. Przegroda jest z rury miedzianej o długości 30 cm, średnicy 4,5 cm i grubości ścian 0,15 cm. U dołu ma wywiercone liczne otwory o średnicy 0,3 cm, a dno ruchome z blachy miedzianej. U góry, z boku przegrody dolutowana jest rurka miedziana o długości 30 cm i średnicy 1,25 cm, zwężająca się dalej do średnicy 0,6 cm. Służy do odprowadzania F_2. Wewnątrz przegrody jest anoda, pręt grafitowy długości 30 cm i o średnicy 1,25 cm, odizolowany od przegrody warstwą cementu portlandzkiego.

Elektrolit przyrządza się z KF i kwasu fluorowodorowego. Odczynniki powinny być możliwie czyste (dla uniknięcia polaryzacji). Do soli, znajdującej się w dużym, miedzianym naczyniu, wlewa się kwas fluorowodorowy z niewielkim nadmiarem (w stosunku do $KF \cdot HF$, który ma się otrzymać) i temp. cieczy powoli podwyższa do temp. wrzenia. Gdy większa część wody wyparuje, można temp. szybko podwyższać. Następnie do cieczy wkłada się pęczek elektrod grafitowych, tak związanych, aby między nimi była wolna przestrzeń, i przepuszcza prąd o natężeniu 5—10 A. Pręty grafitowe łączy się z biegunem +, a naczynie miedziane z biegunem —. Gdy temp. osiągnie 210 °C, a na anodzie zacznie się wydzielać F_2, elektrolit jest przygotowany do elektrolizy i można go przelać do elektrolizera. Wydzielanie się F_2 można poznać po zapachu, po trzasku, z jakim łączy się on z H_2 lub po zdolności jego

[1] F. C. Mathers i P. T. Stroup: *Trans. Elektrochem. Soc.* **66**, 245 (1934).

[2] J. H. Simons, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 138; p. też: Gmelin, Nr systematyczny **5**, str. 16.

do zapalania gazu świetlnego czy szmatki nawiniętej na drut i napojonej olejem maszynowym.

W czasie przygotowywania elektrolitu, jak i w czasie właściwej elektrolizy, stosuje się napięcie 10—20 V. Elektrolizuje się normalnie w temp. 210—240 °C. W miarę jednak ubywania HF strąca się KF i dlatego, aby elektrolit był ciekły, podwyższa się temp. Gdy temp. wzrośnie do 280—300 °C, następuje zbyt duża strata HF i elektrolit należy zregenerować. W tym celu wylewa się go z elektrolizera do miedzianej parownicy i po skrzepnięciu proszkuje. Proszku tego używa się do przyrządzenia elektrolitu, jak to opisano wyżej. Po kilku jednak regeneracjach elektrolit jest zanadto zanieczyszczony fluorkiem miedziowym i należy go zastąpić świeżym. Wydajność wynosi 80 ± 5%.

Oczyszczanie F_2

Otrzymany F_2 jest zanieczyszczony głównie HF. Oczyszcza się go z HF oziębiając ciekłym O_2, a następnie przepuszczając przez rurkę z suchym i możliwie czystym NaF, który pochłania resztki HF. Należy jednak stosować suchy NaF, gdyż w razie obecności wody zanieczyści się fluor tlenem. Jeśli zaś NaF zawiera chlorki, wówczas F_2 zanieczyści się chlorem.

Fluorokrzemowy kwas

H_2SiF_6

Acidum hydrosiliciofluoricum — Кремнефтористоводородная (гексафторокремневая) кислота — Fluosilicic (fluorosilicic, hexafluosilicic, hydrosilicofluoric, silicofluoric) acid — Fluorkieselwasserstoffsäure

C. cz. 144,09

Własności

Bezbarwna ciecz, która w stanie bezwodnym już w temp. pokojowej rozkłada się w 50% na SiF_4 i HF. Jako 13,3-proc. wodny roztwór daje się destylować bez rozkładu. Roztwory wodne [1] są bezbarwne i mają odczyn silnie kwaśny. Nie atakują szkła, lecz bezpieczniej jest oparafinować od wewnątrz naczynia, w których się je przechowuje.

Wymagania techniczne

	TY MXП-227-52 [2]		E. Merck	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.	An. reag.
Zawartość H_2SiF_6 min., %	27,5	27,5	26,8±0,5	30,0±32,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nielotne	0,04	0,08	0,1	0,10
2) kwas fluorowodorowy	0,3	0,5		
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,025	0,005	0,002
4) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,004	0,002	0,002
5) chlorki (Cl)			0,005	0,005
6) żelazo (Fe)			0,001	0,005

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 132.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 260.

Otrzymywanie

1) Do ebonitowego naczynia[1] o poj. 2 l wlewa się (pod wyciągiem) 1 kg 40-proc. HF (cz.), do którego porcjami dodaje się 300 g kwasu krzemowego (cz.) zawierającego 70% SiO_2. Ciecz należy mieszać i chłodzić, aby temp. nie przekroczyła 35 °C. Gdy H_2SiO_3 przestaje się rozpuszczać sączy się ciecz przez sączek z bibuły (w lejku platynowym lub ebonitowym. Przesącz rozcieńcza się wodą do gęstości 1,25—1,27 i zlewa do oparafinowanych butelek. Preparat jest gatunku cz. d. a.

2) Do żelaznego naczynia, chłodzonego lodem wlewa się[2] 70—95-proc. HF, do którego dodaje się nieco H_2SiF_6 (dla spokojniejszego przebiegu reakcji na początku). Do mieszaniny dodaje się porcjami drobno sproszkowany kwarc, o czystości 99,9% aż przestanie się rozpuszczać. Gdy nadmiar kwarcu opadnie na dno naczynia dekantuje się 60—70% H_2SiF_6 do drugiego żelaznego naczynia, w którym (w 19 °C) krzepnie z wydzieleniem dwuwodzianu. W razie potrzeby podgrzewa się lekko naczynie, aby stopić kryształy.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

Gęstość 1,24 odpowiada zawartości 26,8 % H_2SiF_6.

1. Zawartość H_2SiF_6. 5 g kwasu miareczkuje się 1 n NaOH w obecności oranżu metylowego do zmiany barwy wskaźnika, dodaje 50 ml wody, ogrzewa do wrzenia, dodaje fenoloftaleiny i dalej miareczkuje 1 n NaOH, aż pojawi się trwałe czerwone zabarwienie. Powinno się zużyć 2 razy tyle 1 n NaOH, co za pierwszym razem. Liczba mililitrów 1 n NaOH, zużyta w drugim miareczkowaniu służy do obliczenia zawartości H_2SiF_6. 1 ml 1 n NaOH = 0,03602 g H_2SiF_6.

2. Substancje nielotne. 2 ml kwasu odparowuje się w platynowej parownicy i suszy w temp. 105 °C. Osadu powinno być mniej niż 2 mg.

3. Siarczany. Do 2 ml kwasu daje się 10 ml wody i 1—2 ml 5-proc. $Sr(NO_3)_2$. Po 15 godz nie powinno być żadnego osadu.

4. Metale ciężkie. Do 2 ml kwasu daje się 10 ml wody, 0,5 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Nie powinno być żadnej zmiany.

Fluorowodorowy kwas

HF

Acidum hydrofluoricum — Фтористоводородная (плавиковая) кислота — Hydrofluoric acid — Fluorwasserstoffsäure, Flussäure

C. cz. 20,006

Własności

Gazowy HF jest bezbarwny i odznacza się charakterystycznym, ostrym zapachem. Wrze w temp. 19,5 °C, krzepnie w temp. —83 °C. Ulega asocjacji. Skroplony nie przewodzi prądu elektrycznego, rozpuszcza jednak w sobie różne substancje. W temp. do 19,5 °C miesza się z wodą w każdym stosunku.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 260.
[2] W. Kwasnik, p. Brauer, tłum. ros., str. 124.

Fluorowodorowy kwas

Wodny roztwór [1] HF to kwas fluorowodorowy. Stęż. roztwory dymią na powietrzu. Kwas fluorowodorowy jest słabym kwasem. Tworzy z wodą azeotrop zawierający 35,37% HF i wrzący w temp. 120 °C.

HF rozpuszcza się w alkoholu, mało zaś w eterze. Rozpuszcza się także nieco w innych rozpuszczalnikach org. (np. 2,54% w benzenie w temp. 5 °C, 1,8% w toluenie w temp. 5 °C, 1,12% w *m*-ksylenie w temp. 5 °C itd.).

Pary HF atakują błony śluzowe oczu i dróg oddechowych powodując stany zapalne. Roztwory zaś HF działają silnie na skórę. Oparzenia są zwykle widoczne dopiero po kilku godzinach i powodują rany gojące się b. trudno i b. powoli. Szczególnie bolesne są rany, gdy HF dostanie się pod paznokcie. Dlatego palce zwilżone HF należy natychmiast zanurzyć do 3-proc. NH_4OH lub 10-proc. $(NH_4)_2CO_3$. Najlepiej jednak pracować w gumowych rękawiczkach.

Ponieważ kwas fluorowodorowy atakuje szkło, przechowuje się go w butelkach ze srebra, platyny, wosku, parafiny, cerezyny, ebonitu, gutaperki, plastyku (polietylenu) itd.

Wymagania techniczne dla gatunków czystych

	RN-54/MPCh/-331[2]		GOST 10484-63			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal
Zawartość HF min., %	38	36	45	40	35	40	38—40
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) H_2SiF_6	0,5	1					0,15
2) krzemionka (SiO_2)			0,005	0,01	0,02(Si)	0,05	
3) substancje nielotne							
(SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,005	0,0005
4) chlorki (Cl)	0,003	0,005	0,001	0,005	0,015	0,001	0,001
5) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,02	0,004	0,0005
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,003	0,00008
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,002	0,0001	0,00008
8) wapń i magnez	0,005	0,01					
9) substancje redukujące $KMnO_4$	wg przep.[3]		wg przep.[4]				wg przep.[3]
10) siarczyny							0,001
11) fosforany (PO_4)			0,0003	0,001			

Wymagania techniczne dla produktu technicznego

	PN-58/C-84108		GOST 2567-54
Gatunek	I	II	
Zawartość, %			
HF min.	60,0	50,0	40
H_2SO_4 maks.	4,0	3,5	0,05
H_2SiF_6 maks.	5,0	5,0	0,1

[1] Gęstość roztworów HF p. Poradnik, str. 131.

[2] Zgodna z ZN-54/MPCh/BP-227.

[3] 10 g preparatu rozcieńcza się do 50 ml i dodaje 0,05 ml 0,1 n $KMnO_4$ (cz. d. a.). Różowe zabarwienie powinno się utrzymać przez 10 min.

[4] 10 g preparatu rozcieńcza się 30 ml wody, dodaje 0,6 (1,25 lub 2,5) ml 0,01 n $KMnO_4$ i miesza. Zabarwienie nie powinno znikać w ciągu 5 min.

Otrzymywanie

1) Bezwodny HF. Bezwodny HF otrzymuje się [1] przez destylację bezw. KHF_2 w temp. 500 °C. Z 1,2 kg KHF_2 otrzymuje się 250 g HF. Do tego celu można użyć techn. KHF_2, lecz należy go oczyścić i osuszyć. Rozpuszcza się więc KHF_2 w gorącej wodzie, usuwa chlorki dodając nieco $PbCO_3$, a gdy opadnie osad K_2SiF_6 i PbClF, dekantuje się klarowny roztwór i stęża odparowując w parownicy miedzianej lub magnezowej. Można też sól tę otrzymać z kwasu fluorowodorowego, który dzieli się na 2 równe części, jedną część zobojętnia się za pomocą K_2CO_3, miesza z drugą częścią i odparowuje. Sączy się na gorąco stosując miedziany lejek, chłodzi, a gdy ściekną z kryształów resztki ługu pokrystalicznego, suszy najpierw na bibule w temp. 100 °C, a potem w temp. 130—140 °C w cienkiej warstwie na arkuszach blachy Cu lub Mg, której brzegi zagięto na 1—2 cm do góry. Po 2—3 dniach kryształy miele się, (np. w młynku do kawy) i jeszcze przez jeden dzień suszy, po czym przechowuje w oparafinowanym słoju.

Można odwadniać tę sól i przez elektrolizę (p. otrzymywanie F_2, metoda wysokotemperaturowa).

Do destylacji stosuje się retorty lub kociołki miedziane [2] albo srebrne. W ich dna wtapia się rurki, w których umieszcza się termoelement Cu-konstantan do kontrolowania temperatury podczas destylacji. Rury miedziane odprowadzające HF muszą mieć od strony kociołka średnicę 2—2,5 cm, gdyż HF porywa ze sobą sól, która może spowodować zatkanie się zbyt cienkiej rury odlotowej. Na rurę tę nakłada się chłodnicę i łączy z miedzianym odbieralnikiem umieszczonym w mieszaninie lodu i soli. Kociołek ogrzewa się powoli, w ciągu 3/4 godz do temp. 400—500 °C i w tej temp. utrzymuje. Po 3 godz ustaje wydzielanie się HF. Odbieralnik odłącza się i zamyka, a sól w kociołku po ochłodzeniu rozpuszcza w gorącej wodzie, zadaje czystym, handlowym kwasem fluorowodorowym i odparowuje jak wyżej. Pierwszych 10—20 ml destylatu odrzuca się. Główny destylat ponownie destyluje się do drugiego odbieralnika, ogrzewając pierwszy do temp. 30—35 °C.

2) Techn. [3] kwas fluorowodorowy otrzymuje się z CaF_2 lub Na_3AlF_6 i stęż. H_2SO_4. W celu otrzymania 0,25 kg HF miesza się w kociołku żelaznym 1 kg CaF_2 lub Na_3AlF_6 (w tym przypadku HF nie zawiera Si) z 2,25 lub 2,5 kg 97,5-proc. H_2SO_4 (nie zawierającego As) i ogrzewa na łaźni piaskowej. W pokrywce kociołka znajduje się zawór bezpieczeństwa i rura odpływowa o średnicy 1,5—2 cm. Rura ta łączy się z rurą ołowianą, długości 1 m i o średnicy 1,5—2 cm, na której jest osadzony płaszcz chłodnicy i która łączy się z ołowianym odbieralnikiem chłodzonym za pomocą mieszaniny lodu i soli.

Kociołek ogrzewa się tak powoli, aby dopiero po upływie 1/2 godziny zaczął ściekać HF. Czas destylacji około 4 godz. Otrzymuje się HF zawierający ok. 5% H_2O, a z zanieczyszczeń: HCl, H_2SO_4, H_2S, HSO_3F, H_2SiF_6, PbF_2 oraz As, Fe i Ca.

---

[1] H. v. Wartenberg, p. Brauer, t. I, str. 145; p. też J. H. Simons, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 134; Vanino, t. I, str. 29; Lux, str. 90.

[2] Wszystkie elementy miedziane muszą być dokładnie oczyszczone, gdyż inaczej zabrudzi się HF. Oczyszcza się kwasem solnym i suszy w strumieniu CO_2 (odbieralnik w strumieniu H_2 w temp. 300 °C).

[3] H. v. Wartenberg, p. Brauer, t. I, str. 145; Gmelin, Nr systematyczny 5, str. 32.

3) Oczyszczanie kwasu fluorowodorowego. a) Techn. HF, otrzymany np. metodą 2, rozcieńcza się[1] wodą tak, aby był najwyżej 30%, ogrzewa, przez godzinę przepuszcza strumień H_2S i dodaje dla związania H_2SO_4 i H_2SiF_6 tyle K_2CO_3, że dalsze dodawanie tej soli nie powoduje już strącania się osadu. Po sklarowaniu się cieczy zlewa się ją znad osadu i dodaje Ag_2CO_3, Ag_2F lub Ag_2O w celu usunięcia nadmiaru H_2S i chlorków. Po przesączeniu destyluje się z retorty ołowianej lub platynowej.

b) Techn. 70—75-proc. HF w ołowianej retorcie połączonej ze srebrną chłodnicą rozcieńcza się[2] wodą w ilości 50% i dodaje 12% granulowanej cyny. Na drugi dzień powoli destyluje się do ołowianego odbieralnika, a następnie destylat przelewa do ołowianej retorty i dodaje roztworu $KMnO_4$ do pojawienia się trwałego, różowego zabarwienia. Następnego dnia roztwór ponownie destyluje się odrzucając pierwszych 100—150 ml destylatu. W ten sposób z 2,1 kg techn. kwasu otrzymuje się 2,4 kg czystego 40-proc. HF.

c) „Czysty", handlowy HF oczyszcza się[3] dodając KF w takiej ilości, że przesącz nie daje zmętnienia z K_2CO_3, dodaje znaczny nadmiar KF, dekantuje ciecz znad osadu i destyluje z naczynia ołowianego. Po dodaniu nieco $KMnO_4$ destyluje się ponownie, przy czym pierwszą część destylatu (ok. 1/3) odrzuca się. Po dodaniu Na_2HPO_4 destyluje się ponownie stosując platynową chłodnicę. Destylat jeszcze 4 razy destyluje się z retorty platynowej: 2 razy po dodaniu czystego Ag_2CO_3, a 2 razy bez żadnego dodatku. Tak oczyszczony HF nie pozostawia żadnego osadu i jest wolny od Si, Pb, Fe i Cl.

d) „Czysty", handlowy 35-proc. HF, sprzedawany w butelkach polietylenowych, oczyszcza się dalej[4] destylując z retorty platynowej po dodaniu NaF (w celu usunięcia SO_4^{2-} i SiF_6^-) i niewielkiej ilości $PbCO_3$ (w celu związania Cl^- w nierozpuszczalny w tych warunkach PbClF). Substancje org. usuwa się dopiero przez dodanie $KMnO_4$.

Badanie czystości (wg E. Mercka)[5]

1. Zawartość HF i H_2SiF_6. Ok. 2 g HF (*g*) odważa się w obszernej parownicy platynowej zawierającej 10 ml nasyconego roztworu KNO_3, 25 ml świeżo przyrządzonego 1 n NaOH i 3 krople fenoloftaleiny. Chłodzi się do temp. 0 °C i dodaje 1 n NaOH dopóty, dopóki czerwone zabarwienie nie utrzyma się przez 15 sek. Łącznie zużywa się *a* ml NaOH. Roztwór ogrzewa się do temp. 80 °C i znowu dodaje 1 n NaOH do pojawienia się trwałego czerwonego zabarwienia. Zużywa się *b* ml NaOH. Zawartość

$$HF = \frac{2{,}0006\ (a - 0{,}5 \cdot b)}{g}\ \%$$

Zawartość $H_2SiF_6 = \frac{3.602 \cdot b}{g}$ %.

2. Substancje nielotne. 20 g HF (200 g wg nowych wymagań) odparowuje się do sucha w platynowej parownicy. Osad odparowuje się z 1 ml H_2SO_4 (1,84) na łaźni piaskowej i lekko praży. Powinno go pozostać mniej niż 1 mg. Zachowuje się do próby 8.

[1] Vanino, t. I, str. 29; Gmelin, Nr systematyczny **5**, str. 41.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 300.
[3] Gmelin, Nr systematyczny **5**, str. 40.
[4] H. v. Wartenberg, p. Brauer, t. I, str. 144.
[5] Próby należy wykonywać, jeśli to możliwe, w naczyniach platynowych. Kwas dłużej przechowywany w butelkach z utwardzonej gumy zawiera więcej substancji nielotnych niż 0,005%.

3. *Chlorki.* 1 g HF rozcieńcza się do 25 ml wodą i dodaje 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto $3 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- ($1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- wg nowych wymagań).

4. *Siarczany.* Na elektrycznej łaźni wodnej odparowuje się 5 g HF z 5 ml roztworu zawierającego 1 g bezw. Na_2CO_3 w 500 ml wody. Osad odparowuje się z 1 ml 25-proc. HCl, suszy ok. 30 min w temp. 105 °C, rozpuszcza w 20 ml wody, dodaje 0,2 ml HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie tak samo wykonanej z $1 \cdot 10^{-4}$ g SO_4^{2-} ($2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g wg nowych wymagań) zamiast HF.

5. *Siarczyny.* 3 g HF (12 g wg nowych wymagań) rozcieńcza się wodą do 50 ml i dodaje 0,03 ml 0,1 n J_2 i roztworu skrobi. Roztwór powinien mieć barwę niebieską.

6. *Metale ciężkie.* 2,5 g HF odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 10 ml wody i 0,5 ml 9-proc. HNO_3, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w 15 ml wody zawierającej $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} ($2 \cdot 10^{-6}$ g wg nowych wymagań) po dodaniu 0,3 ml CH_3COOH i wysyceniu H_2S.

7. *Żelazo.* 5 g HF i 0,5 ml HNO_3 (1,30) odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 2 ml 25-proc. HCl i 18 ml wody i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w 20 ml wody zawierającej $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+} ($4 \cdot 10^{-6}$ g wg nowych wymagań) po dodaniu 2 ml HCl i 2 ml 5-proc. NH_4SCN.

8. *Wapń i magnez.* Osad z próby 2 rozpuszcza się w 2 ml 25-proc. HCl i 50 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. NH_4OH, 5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, i 2 ml 5-proc. $(NH_4)_2HPO_4$, ogrzewa do wrzenia i pozostawia na 15 godz. Osad odsącza się, przemywa i praży do stałego ciężaru. Powinno go pozostać mniej niż 1 mg (próby tej nie wykonuje się wg nowych wymagań).

Fluoru tlenek

OF_2

(Ściślej fluorek tlenu)

Oxygenium biflуoratum — Окись фтора, фтористый кислород — Fluorine monoxide, oxygen fluoride — Sauerstoffluorid

C. cz. 54,00

Własności

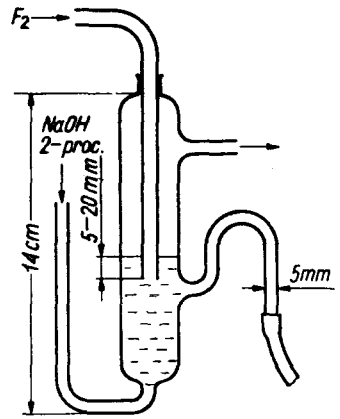
Bezbarwny gaz o charakterystycznym zapachu, drażniący silnie płuca [1], przy czym objawy zatrucia występują często dopiero po kilku godzinach. Skroplony jest barwy żółtobrunatnej, o gęstości 1,9 w temp. —224 °C, a 1,54 w temp. —145 °C. Tt. —223,8 °C, tw. —144,8 °C, t. kryt. —58,0 °C. W wodzie rozpuszcza się w ilości 6,8 ml w 100 ml wody o temp. 0 °C (i pod ciśn. 1 Atm). Z zimną wodą reaguje bardzo powoli, nie atakuje też suchego szkła, reaguje jednak z rtęcią już w temp. pokojowej. Jest odporny na światło, ciepło i wyładowania elektryczne i nie eksploduje jak tlenki chloru. Jest silnym utleniaczem.

[1] Jest bardziej trujący niż F_2.

Otrzymywanie [1]

$$2\,NaOH + F_2 = 2\,NaF + OF_2 + H_2O$$

Przez naczyńko, przedstawione na rys. 18, przepuszcza się gazowy F_2 z prędkością 1 l/godz oraz 2-proc. roztwór NaOH z prędkością 1—3 l/godz. Otrzymuje się mieszaninę zawierającą ok. 50% OF_2 i 50% O_2. Gazy przepuszcza się przez spiralną płuczkę z wodą, usuwając w ten sposób resztki F_2, następnie przez naczyńko kondensacyjne zanurzone w mieszaninie stałego



Rys. 18. Naczyńko do otrzymywania OF_2 (*Inorganic Syntheses*, t. I, str. 110, rys. 18)

CO_2 i alkoholu (w celu usunięcia H_2O) oraz przez drugie naczyńko zanurzone w ciekłym powietrzu. W naczyńku tym kondensuje się mieszanina OF_2 i O_2. Można ją odparować do suchej butli i w niej przechowywać.

Jeśli jednak mieszaninę ma się dalej oczyszczać, wówczas nie wyjmując naczyńka z ciekłego powietrza łączy się je z pompką wodną i usuwa tlen z mieszaniny. Pompy olejowej nie wolno tu używać, gdyż tlen w zetknięciu z olejem eksploduje. Przed pompką wodną należy jednak umieścić płuczkę z roztworem KJ, aby OF_2 nie dostało się do powietrza. W końcu zawartość naczyńka poddaje się frakcyjnej destylacji, przy czym najpierw destyluje O_2. Już po pierwszej destylacji otrzymuje się produkt zawierający 98,5% OF_2.

Fosfonowy jodek

PH_4J

Phosphonium jodatum — Иодистый фосфоний — Phosphonium iodide — Phosphoniumjodid

C. cz. 149,93

Własności

Biała, krystaliczna substancja, izomorficzna z NH_4Cl. Łatwo sublimuje: prężność pary w temp. 20 °C wynosi 50 mm. Po ogrzaniu lub pod działaniem

[1] D. M. Yost, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 109; H. v. Wartenberg, p. Brauer, t. I, str. 160.

wody rozkłada się na PH_3 i HJ (dlatego musi być szczególnie starannie przechowywana w naczyniach szczelnie zamkniętych). Szybko ogrzana detonuje. Temp. sublimacji 62,5 °C (prężność pary 760 mm Hg).

Otrzymywanie

Z małej retorty z tubusem [1], w którym tkwi korek z otworami na rurkę doprowadzającą CO_2 i na wkraplacz, wypiera się powietrze suchym CO_2, następnie w 100 ml suchego CS_2 rozpuszcza się 100 g białego P. Dobrze chłodząc retortę wprowadza się małymi porcjami 175 g J_2. Przebieg reakcji nie jest dobrze znany. W każdym razie w wyniku zachodzącej reakcji powstaje H_3PO_4, HJ i PH_4J. Do retorty dołącza się chłodnicę i oddestylowuje CS_2 *(łaźnia wodna i wyciąg! niebezpieczeństwo pożaru!)*, a jego resztki usuwa się przepuszczając CO_2 i lekko ogrzewając retortę. Po oziębieniu retorty na miejsce chłodnicy wstawia się długą i szeroką rurkę, na której koniec nakłada się przedłużacz sięgający do naczynia z wodą, lecz nie dotykający powierzchni wody. Przez wkraplacz wlewa się małymi porcjami 50 ml wody. Zachodzi energiczna reakcja, ulatnia się HJ, pochłaniany przez wodę, a na ścianach retorty i w rurce osiada PH_4J. Po wlaniu wszystkiej wody ogrzewa się retortę najpierw łagodnie, potem mocniej i przepędza PH_4J do rurki. Po oziębieniu retorty zatyka się jeden koniec rurki korkiem i za pomocą drutu usuwa PH_4J z rurki. Uzyskuje się ok. 120 g preparatu.

Fosfor

P

Phosphorus — Фосфор — Phosphorus — Phosphor

C. at. 30,973

Fosfor istnieje w kilku odmianach.

a. Fosfor biały

Własności

Fosfor biały (ściślej α-fosfor biały, gdyż poniżej temp. —77 °C istnieje β-fosfor biały, należący do układu heksagonalnego) jest to substancja krystaliczna (regularna), bezbarwna, przeświecająca, miękka (twardość 0,5) i dająca się krajać nożem, w niższych temp. krucha. Gęstość 1,82 (20 °C), tt. 44,1 °C, tw. 280 °C. Temp. zapłonu [2] 60 °C. Daje się destylować z parą wodną. Zapach czosnku.

Przechowywany w wodzie z czasem żółknie. Na świetle lub ogrzany (bez dostępu powietrza) do temp. 250 °C lub wyżej przemienia się w fosfor czer-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 538; R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 475.
Na tej samej zasadzie opiera się synteza PH_4J opisana przez J. B. Worka w Inorganic Syntheses, t. II, str. 141. Ponieważ sposób wykonywania tej syntezy wg Worka jest połączony z pewnym ryzykiem, ulepsza tę metodę N. Beredjick, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 91.

[2] Zanieczyszczony może zapalić się już w temp. 34 °C.

wony. W wodzie prawie nierozp., rozpuszcza się słabo w alkoholu, łatwo w eterze, benzenie, terpentynie, tłuszczach, PCl_3, PBr_3, S_2Cl_2, a szczególnie dobrze w CS_2.

Palący się fosfor pryska i jeśli dostanie się na skórę powoduje b. bolesne, głębokie i trudno gojące się poparzenia. Poparzenia te mogą być przyczyną *śmierci*. Dlatego przy pracy z fosforem białym należy przestrzegać następujących środków ostrożności:

1) Fosfor należy przechowywać i krajać pod wodą (w grubościennym krystalizatorze lub płaskiej parownicy) nożem, przytrzymując szczypcami; osusza się dociskając bibułę (nie wolno wycierać bibułą, gdyż fosfor zapali się). *Nie wolno fosforu brać palcami! Okulary ochronne!*

2. Mieć pod ręką duże naczynie z wodą do gaszenia pożaru oraz piasek.

3. W razie poparzenia skórę zmywać 1-proc. roztworem $CuSO_4$ lub 10-proc. $KMnO_4$, a następnie wodą. Nie wolno używać maści stosowanych przy poparzeniach, gdyż to powoduje zwiększenie niebezpieczeństwa zatrucia fosforem ze względu na rozpuszczalność fosforu w tłuszczach. Po udzieleniu pierwszej pomocy wezwać lekarza.

Oczyszczanie białego fosforu handlowego [1]

1) W kolbie poj. 3—4 l umieszcza się 0,5 l wody i 100 g białego fosforu. Kolbę łączy się z kociołkiem do wytwarzania pary wodnej i aparatem do wywiązywania CO_2 oraz z chłodnicą. Na końcu chłodnicy osadza się przedłużacz, którego koniec sięga pod powierzchnię wody w odbieralniku. Wodę w odbieralniku ogrzewa się do temp. 30 °C, wypiera za pomocą CO_2 powietrze z aparatury i wprowadza parę wodną tak, aby ciecz w kolbie energicznie wrzała. CO_2 przepuszcza się w dalszym ciągu. Fosfor powoli destyluje i w postaci kropelek ścieka do odbieralnika, gdzie krzepnie. Wodę (część) z odbieralnika co pewien czas usuwa się za pomocą lewara. W ciągu 8 godz przedestylowuje 50 g P. Jeśli produkt destylacji zawiera jeszcze As, to po drugiej destylacji będzie zupełnie czysty.

2) Pożółkły fosfor można odbarwić za pomocą rozcieńczonej mieszaniny chromowej. W tym celu fosfor roztapia się pod wodą, zawierającą 3,5 g $K_2Cr_2O_7$ i 3,5 g H_2SO_4 na 100 ml wody, i dobrze miesza prętem szklanym. Po skrzepnięciu przemywa się wodą. Czynności te powtarza się, aż otrzyma się bezbarwny fosfor.

Granulowanie fosforu białego

Fosfor umieszcza się w ciepłej (50 °C) wodzie lub w ciepłym roztworze mocznika w grubościennej butli, którą zamyka się i silnie wstrząsa (na wstrząsarce), aż stopiony P zestali się w postaci kulek różnej wielkości.

b. Fosfor czerwony

Własności

Istnieje w wielu postaciach różniących się pewnymi własnościami w zależności od sposobu otrzymania. Jest to krystaliczny proszek barwy od czer-

[1] R. Clement, p. Brauer, t. I, str. 464.

wonej do fioletowej. Gęstość w granicach 2,05 do 2,39, np. otrzymany przez ogrzewanie fosforu białego do temp. 265 °C ma $d = 2{,}148$, do temp. 360 °C — $d = 2{,}19$, do temp. 500 ° C — $d = 2{,}293$, a do temp. 580 °C — $d = 2{,}34$. Sublimuje w temp. 416 °C, topi się (pod ciśn.) w temp. 580—610 °C. Mniej aktywny niż fosfor biały. Na powietrzu zapala się dopiero po ogrzaniu do temp. 260 °C. Nierozp. w wodzie, rozcieńczonych kwasach i w CS_2, rozp. w PBr_3. Na powietrzu powoli utlenia się.

Wymagania techniczne

	TY MXII 1360-46 Sojuzchimexport	E. Merck	Rosin	TWT/POCh/Tow/9/62	
Gatunek	Cz.	LAB		Cz. d. a.	Cz.
Temperatura zapłonu, °C	⩾270				
Zawartość P min., %	99				
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) fosfor biały (P)	0,005	0,02	0,015	0,0015	0,03
2) kwas fosforowy (H_3PO_4)	0,3	0,25			
3) H_3PO_3 i H_3PO_2	0,15				
4) związki siarki (S)	0,002				
5) substancje rozp. w CH_3COOH		1	0,60		
6) pozostałość nierozp. w HNO_3	0,3	0,6		0,5	1,0
7) chlorki (Cl)		0,02			
8) żelazo (Fe)		0,1		0,005	0,01
9) metale ciężkie (Pb)				0,005	0,01
10) wilgoć				1,0	1,5

Otrzymywanie

1) Normalnie otrzymuje się przez ogrzewanie białego P w atmosferze CO_2 do temp. co najmniej 250 °C. Czas ogrzewania zależy od temp., np. w temp. 250—260 °C ogrzewa się przez 30—40 godz. Po ochłodzeniu wytrząsa się z CS_2 i roztworem $CaCl_2$ o gęstości 1,35—1,38. Resztki fosforu białego rozpuszczają się w CS_2, który tworzy warstwę górną (z roztworem tym należy obchodzić się szczególnie ostrożnie, gdyż *przy parowaniu może się zapalić*), a fosfor czerwony opada na dno. Po przesączeniu przemywa się go dokładnie wodą i suszy w próżni.

2) Oczyszczanie czerwonego fosforu handlowego. Porcję 100 g czerwonego P gotuje się przez 24 godz z 7-proc. NaOH, a po usunięciu ługu przez 24 godz z wodą, po czym przemywa zimną wodą, aż przesącz będzie obojętny, wiruje i suszy w próżni na talerzach glinianych nad P_2O_5. Stary preparat, ze względu na możliwość częściowego utlenienia, należy przed użyciem świeżo wymyć.

3) Otrzymywanie fosforu fioletowego, grubokrystalicznego przez stapianie z ołowiem p. odsyłacz 1.

[1]) R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 466. Otrzymywanie trzeciej odmiany fosforu, fosforu czarnego, podaje np. R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 469, lub H. Krebs, p. Inorganic Syntheses, t. VII, str. 60.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Fosfor biały. Przygotowuje się papierki z $CuSO_4$ zanurzając paski bibuły (0,5 × 10 cm) w 10-proc. $CuSO_4$ i susząc je na powietrzu.

Roztwór kontrolny: rozpuszcza się ok. 0,1 g białego P, zważonego z dokładnością ± 2 mg, w 100 ml CS_2. Objętość roztworu, odpowiadającą 3 mg P, rozcieńcza się za pomocą CS_2 do 10 ml.

20 g czerwonego P wytrząsa się z 75 ml CS_2 w cylindrze z doszlifowanym korkiem i pozostawia przez noc w ciemności. Sączy się i przemywa CS_2 uzyskując łącznie 100 ml przesączu, który zbiera się w cylindrze z podziałką. Cylinder zanurza się w gorącej wodzie i odparowuje roztwór do objętości 10 ml. Do roztworu wkłada się papierek z $CuSO_4$. Plamka barwna nie powinna być ciemniejsza niż na papierku zanurzonym w roztworze kontrolnym.

2. Substancje rozpuszczalne. 2 g P ogrzewa się z 30 ml 36-proc. CH_3COOH przez 15 min na łaźni wodnej, chłodzi, rozcieńcza wodą do 40 ml i sączy. 20 ml przesączu odparowuje się na łaźni wodnej i suszy przez 2 godz w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 6,0 mg.

c. Fosfor koloidalny

Otrzymywanie [1]

1) W lejku szklanym z doszlifowaną do jego brzegu płytką szklaną umieszcza się wydrążony aluminiowy stożek, w którym znajduje się czerwony P pod warstwą alkoholu izobutylowego. Przez otwór w płytce szklanej wchodzi drut Al sięgający do P, lecz nie dotykający aluminiowego stożka. Stożek i drut łączy się z biegunami cewki indukcyjnej. Drut dobrze jest uziemić, aby można było wygodnie go ustawiać gołą ręką. W wyniku wyładowań elektrycznych uzyskuje się roztwór P, który w świetle przechodzącym jest słabożółty, a w odbitym czerwony.

2) Roztwór koloidowy można też otrzymać przez zmianę rozpuszczalnika, np. wlewając roztwór alkoholowy do dużej ilości zimnej wody lub wlewając lod. CH_3COOH do benzenowego roztworu P.

Fosforawy kwas

H_3PO_3

(Kwas ortofosforawy)

Acidum phosphorosum — Фосфористая кислота — Phosphorous acid — Phosphorige Säure

C. cz. 81,995

Własności

Bezbarwna krystaliczna substancja o gęstości 1,65 (21 °C) i tt. 74 °C, rozpływająca się na powietrzu i utleniająca do H_3PO_4. W wodzie b. dobrze rozp. Jest kwasem dwuzasadowym ($K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ i $K_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$ w temp. 18 °C), o własnościach silnie redukujących. Rozp. w alkoholu. Ogrzana powyżej temp. 160 °C ulega dysproporcjacji: $4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3$.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 540; R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 466.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY HKXП 518-41 Cz. d. a.	TY HKXП 518-41 Cz.	Rosin
Zawartość H_3PO_3 min., %	97	95	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,05	wg przep.
2) kwas fosforowy (H_3PO_4)	2,0	3,0	0,03
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,001
4) siarczany (SO_4)			0,005
5) metale ciężkie (Pb)			0,001
6) żelazo (Fe)	0,002	0,005	

Otrzymywanie

Otrzymuje się w wyniku hydrolizy PCl_3.

1) Do 500 ml wody, chłodzonej lodem i mechanicznie mieszanej [1], wlewa się po kropli 100 g świeżo destylowanego PCl_3 (w granicach temp. 74—76 °C). Jeśli roztwór jest mętny, sączy się i przesącz odparowuje w temp. poniżej 140 °C do 1/3 objętości w celu usunięcia HCl, powstałego w wyniku reakcji

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl$$

Pozostałość oziębia się do temp. 60—65 °C, dodaje kryształ H_3PO_3 i mieszając dalej oziębia. Cała masa krzepnie. Uzyskuje się 63 g preparatu cz. d. a.

W celu otrzymania preparatu bardziej czystego rozpuszcza się 10 g H_3PO_3 w 3,5 ml wody, dodaje resztę kwasu (tzn. 53 g), dobrze miesza, kryształy odsącza i umieszcza w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 40 g preparatu.

2) Aby reakcja PCl_3 z H_2O nie była tak gwałtowna, można zamiast wody użyć stęż. HCl (szczegóły p. odsyłacz 2).

3) 1,5 l kolbę zaopatruje się [3] w mechaniczne mieszadło, chłodnicę zwrotną, połączoną z wieżą ze stałym KOH, oraz wkraplacz. Do kolby wlewa się 600 ml CCl_4 i 200 g świeżo przedestylowanego PCl_3. Kolbę chłodzi się lodem, uruchamia mieszadło i po kropli wlewa 75 g wody (początkowo wolniej, później prędzej, łącznie w ciągu godziny). Po wlaniu wody miesza się jeszcze przez godzinę, przenosi ciecz do rozdzielacza i przemywa H_3PO_3 4 razy za pomocą CCl_4 dodawanego w ilości równej objętości kwasu. Resztę HCl i wodę usuwa się w następujący sposób. Ciecz przelewa się do kulistej kolby, łączy za pomocą krótkiej i grubej rury z kolbą zawierającą stały NaOH, a tę z pompą lub aspiratorem. Próżnię utrzymuje się tak długo, jak długo wydzielają się gazy, po czym kolbę z kwasem ogrzewa do temp. 60 °C i dalej przez kilka godzin wytwarza próżnię. Po silniejszym ochłodzeniu kwas krzepnie. Uzyskuje się ok. 114 g preparatu o czystości 99,5%. Wydajność 90%.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość H_3PO_3. 1 g H_3PO_3 rozpuszcza się w 50 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH używając tymoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,04100 g H_3PO_3.

2. Rozpuszczalność. 2 g H_3PO_3 powinno rozpuścić się w 25 ml wody całkowicie i bezbarwnie.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 290.
[2] T. Miłobędzki i M. Friedmann: Chemik Polski **15**, 76 (1917).
[3] D. Voigt i F. Gallais, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 55.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g H_3PO_3 w 20 ml wody dodaje się 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna się pojawić w ciągu 5 min.

4. Fosforany. 1 g H_3PO_3 rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. NH_4OH i 5 ml mieszaniny magnezowej. Nie powinno być zmętnienia w ciągu 10 min.

5. Siarczany. 1 g H_3PO_3 rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Nie powinno być zmętnienia w ciągu 5 min.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g H_3PO_3 w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^2, 4 ml 10-proc. HCl, 2 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (A). W pozostałych 30 ml rozpuszcza się 2 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

Fosforowy kwas

H_3PO_4

(Kwas ortofosforowy)

Acidum phosphoricum — Фосфорная (ортофосфорная) кислота — Phosphoric (ortophosphoric) acid — Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, Monophosphorsäure

C. cz. 97,995

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 1,834 (18 °C) i tt. 41,5 °C (wg innych autorów 42,35 °C). Stopione tworzą ciecz łatwo przechładzającą się, syropowatą, o gęstości 1,88. H_3PO_4 łatwo rozp. w wodzie i alkoholu; rozp. także w mieszaninie 3 obj. eteru i 1 obj. alkoholu. Z 88-proc. roztworu H_3PO_4, długo chłodzonego lub po zaszczepieniu, wydzielają się kryształy $2H_3PO_4 \cdot H_2O$, topniejące w temp. ok. 30 °C. H_3PO_4 ogrzewany traci wodę, powyżej 150 °C zaczyna przechodzić w $H_4P_2O_7$, a w jeszcze wyższej temp. (ok. 300 °C) w HPO_3. Należy pamiętać, że stężony i gorący H_3PO_4 atakuje porcelanę i platynę. Może być przechowywany w naczyniach z nierdzewnej stali. Jest kwasem trójzasadowym i zajmuje miejsce pomiędzy mocnymi i słabymi kwasami. Jego stałe dysocjacji w temp. 25 °C wynoszą: $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$ i $K_3 = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$.

Chociaż nie jest trujący, stęż. lub gorące jego roztwory powodują podrażnienie błon śluzowych i skóry.

Gęstość roztworów wodnych (gęstość roztworów do 60%, p. Poradnik, str. 130) jest następująca [1]:

% H_3PO_4	d_4^{20}	tw. °C	t. krzep. °C	% H_3PO_4	d_4^{20}	tw. °C	t. krzep. °C
100	1,870	261	+22	50	1,335	108	−35
90	1,746	—	—	40	1,254	—	—
85	1,689	158	—	30	1,1805	101,8	−12
80	1,633	—	−10	20	1,1134	100,8	−5
70	1,526	—	−44	10	1,0532	100,2	−3
60	1,426	—	−84				

[1] Wg The Merck index.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 6552-58 Ch. cz.	GOST 6552-58 Cz. d. a.	GOST 6552-58 Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck zur Anal.	WWT (1962) Cz. d. a.	WWT (1962) Cz.
Zawartość H_3PO_4 min., %	87,0	85,0	85,0	88	85	85,0	85,0
d^{20}	1,721	1,698	1,698	~1,750	1,71	1,70	1,70
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) lotne kwasy (CH_3COOH)	0,0015	0,0015	0,0015	0,015 ml N/1 %	0,0012	wg przep.	
2) pozostałość po prażeniu	0,05	0,1	0,2				
3) chlorki (Cl)	0,0002	0,0002	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,0005	0,002	0,003	0,003		0,003	0,01
5) azotany (NO_3)	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006	0,001
6) krzemionka (SiO_2)				0,05		0,05	
7) kwas metafosforowy (HPO_3)	wg przep.[1]						
8) amon (NH_4)	0,002	0,002	0,002				
9) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
10) żelazo (Fe)	0,0008	0,0015	0,003	0,003	0,001	0,003	0,005
11) arsen (As)	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005
12) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (SO_4)					0,3		
13) wapń i magnez				0,006		0,006	0,02
14) substancje redukujące $KMnO_4$ (O)	wg przep.[2]			0,001	0,003	0,001	0,012

Otrzymywanie

1) 127 g białego P i 1400 ml HNO_3 (1, 2; cz.) ostrożnie ogrzewa się [3] pod wyciągiem w retorcie połączonej z odbieralnikiem. Nie wolno używać HNO_3 bardziej stężonego, gdyż reakcja przebiega zbyt burzliwie i grozi eksplozją. Użycie zaś bardziej rozcieńczonego HNO_3 nie jest wskazane ze względu na małą szybkość reakcji.

Fosfor topi się i powoli rozpuszcza, przy czym wydziela się NO. Gdy P rozpuści się, odparowuje się roztwór w porcelanowej parownicy, aż usunie się HNO_3 (próba z $FeSO_4$ i stęż H_2SO_4). Gdyby roztwór zawierał H_3PO_3 (próba z $HgCl_2$), dodaje się stęż. HNO_3 i odparowuje do usunięcia HNO_3, nie podwyższając przy tym temp. ponad 188 °C. Gdyby przy końcu odparowywania pokazały się brunatnoczarne cząstki (As), dodaje się nieco wody, ogrzewa i wprowadza H_2S, aż przestanie strącać się As, sączy się i ogrzewa na łaźni wodnej, aż usunie się H_2S, po czym znowu odparowuje w temp. 150—160 °C (jeżeli można w parownicy platynowej lub złotej). Z otrzymanej syropowatej cieczy po oziębieniu i zaszczepieniu kryształkiem H_3PO_4 można otrzymać kryst. H_3PO_4.

2) Do chłodzonego roztworu 73 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ w 460 ml wody wprowadza się [3] gazowy HCl. Wydzielający się w tych warunkach NaCl odsącza

[1] 1 g kwasu rozcieńcza się wodą do 10 ml, dodaje 5 ml 2-proc. roztworu albuminy (1 białko kurze rozcieńcza się 4-krotną ilością wody) i miesza. Roztwór powinien być klarowny.

[2] 17 g H_3PO_4 rozpuszcza się w 20 ml wody (bez ogrzewania), dodaje 2 ml 0,01 n $KMnO_4$, ogrzewa do wrzenia i trzyma na łaźni wodnej przez 10 min. Różowe zabarwienie powinno utrzymać się przez 10 min.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 292.

się, a przesącz odparowuje na łaźni wodnej do konsystencji syropu. Dodaje się taką samą objętość bezw. akoholu i odsącza wydzielone kryształy NaCl. Z przesączu ostrożnie odparowuje się alkohol, pozostały syrop bada (p. wyżej), czy nie zawiera zanieczyszczeń i ewentualnie oczyszcza jak podano w metodzie 1.

3) Oczyszczanie techn. 80-proc. H_3PO_4 (1,65) od As. Roztwór nasyca się [1] gazowym HCl w ciągu 30 min, dodaje wody siarkowodorowej w ilości 40—50% objętości kwasu i znowu nasyca HCl w ciągu 2 godz. Następnego dnia sączy się, przesącz odparowuje na łaźni piaskowej, dodając do gorącego roztworu kilka kropli stęż. HNO_3. W ten sposób można uzyskać H_3PO_4 (1,9) zawierający do 0,0002% Cl i 0,00002% As.

4) Oczyszczanie techn. H_3PO_4 od As i Pb. Kwas rozcieńcza [1] się wodą tak, że jego stężenie wynosi 70—75%, dodaje Cu (w ilości 5 razy przekraczającej zawartość As) i elektrolizuje stosując anodę platynową i katodę miedzianą. Temp. 50 °C, anodowa gęstość prądu 0,5—1 A/cm², katodowa gęstość 0,008—0,01 A/cm². Do zupełnego usunięcia As (w postaci Cu_3As) trzeba 10—12 amperogodzin. Później wydziela się Pb. Po 15—20 godz kończy się elektrolizę i roztwór sączy przez szklany filtr. Kwas zawiera mniej niż $5 \cdot 10^{-5}$ % Pb.

5) Otrzymywanie krystalicznego H_3PO_4 [2]. Przez 85-proc. roztwór H_3PO_4 (ch. cz.), ogrzewany w kulistej kolbie, przepuszcza się powietrze osuszone za pomocą $CaCl_2$, stęż H_2SO_4 i P_2O_5. Kolbę ogrzewaną za pomocą łaźni wodnej łączy się z pompą wodną. Powietrze ma za zadanie nie tyle usuwać parę wodną, ile mieszać ciecz. Do usunięcia resztek wody trzeba stosować mechaniczną pompę próżniową wytwarzającą próżnię 1 mm Hg. Stężanie trwa 36—40 godz. Do otrzymanego ok. 99-proc. H_3PO_4, utrzymywanego w temp. ok. 30 °C, dodaje się kryształek H_3PO_4 otrzymany przez oziębienie próbki kwasu mieszaniną soli i lodu (lub alkoholu i stałego CO_2). Wydzielone kryształy odsącza się w atmosferze wolnej od wilgoci i suszy przepuszczając bardzo suche powietrze pod małym ciśn. przez warstwę kryształów.

Badanie czystości H_3PO_4 (1,70) (wg E. Mercka)

1. Zawartość H_3PO_4. 1 g H_3PO_4 rozcieńcza się roztworem 5 g NaCl w 30 ml wody i miareczkuje 1 n KOH w obecności fenoloftaleiny do pojawienia się czerwonego zabarwienia. 1 ml 1 n KOH = 0,04900 g H_3PO_4.

2. Lotne kwasy. 29,4 ml H_3PO_4 (1,70) miesza się z 170 ml wody, oddestylowuje 50 ml cieczy i destylat miareczkuje 0,1 n KOH w obecności oranżu metylowego. Do zmiany barwy wskaźnika nie powinno się zużyć więcej niż 0,1 ml 0,1 n KOH (co odpowiada 0,0006 g CH_3COOH).

3. Chlorki. 1,2 ml H_3PO_4 rozcieńcza się wodą do 24 ml i dodaje po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

4. Azotany. Do 2,3 ml H_3PO_4 dodaje się 7 ml wody, 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga (str. 33) i 10 ml H_2SO_4 (1,84), wstrząsa i pozostawia na 5 min. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć.

5. Metale ciężkie. 0,6 ml H_3PO_4 rozcieńcza się 10 ml wody, zobojętnia 25-proc. NH_4OH, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca H_2S. Dla porównania odparowuje się 2 ml NH_4OH, dodaje $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}, 0,5 ml 25-proc.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 292.

[2] G. Weber i G. B. King, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 101; K. Klement, p. Brauer, t. I, str. 486.

HCl i 5 ml wody, zobojętnia, dodaje 0,3 ml CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca H_2S. Roztwór ten powinien mieć ciemniejszą barwę niż próba z H_3PO_4.

6. Żelazo. 0,6 ml H_3PO_4 rozcieńcza się wodą do 15 ml, dodaje 2 ml 25-proc. NH_4OH i wysyca H_2S. Zielone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

7. Metale alkaliczne i inne fosforany. 0,6 ml H_3PO_4 rozcieńcza się do 150 ml, dodaje roztwór 4 g octanu ołowiawego w 30 ml wody, rozcieńcza do 200 ml i sączy. 150 ml przesączu wysyca się H_2S i sączy. 100 ml przesączu odparowuje się z 0,5 ml H_2SO_4 (1,84) najpierw na łaźni wodnej, a potem na piaskowej, aż odpędzi się H_2SO_4, i praży do stałego ciężaru. Dla kontroli rozpuszcza się 3 g octanu ołowiawego w 120 ml wody, wysyca H_2S, sączy, 80 ml przesączu odparowuje z 0,5 ml H_2SO_4 najpierw na łaźni wodnej, potem na piaskowej i praży. Różnica ciężarów powinna być mniejsza niż 1,5 mg.

8. Arsen. W aparacie Marsha wywiązuje się H_2 działaniem 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn i stopniowo wlewa roztwór 3 ml H_3PO_4 w 24 ml wody. Po 1 godz nie powinno być żadnego nalotu As w rurce redukcyjnej.

9. Substancje redukujące $KMnO_4$. Do 16 ml H_3PO_4 dodaje się 5 ml 16-proc. H_2SO_4 i 0,2 ml 0,1 n $KMnO_4$, ogrzewa do wrzenia i trzyma przez 10 min na wrzącej łaźni wodnej. Czerwone zabarwienie nie powinno zniknąć. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = = 0,0041 g H_3PO_3.

Fosforu pięciobromek

PBr_5

Phosphorus pentabromatus — Пятибромистый фосфор, бромид фосфора (V) — Phosphorus pentabromide — Phosphorpentabromid

C. cz. 430,54

Własności

Żółta krystaliczna masa, topniejąca w temp. ok. 100 °C, a rozkłada się w 106 °C na PBr_3 i Br_2. Z wodą tworzy H_3PO_4 i HJ. Rozp. w CS_2 i CCl_4.

U w a g a. *toksyczna i żrąca; przechowuje się w szczelnie zamkniętych naczyniach.*

Wymagania techniczne

Wg normy radzieckiej ТУ МХП -57-49 preparat cz. powinien zawierać co najmniej 91% Br i najwyżej 0,7% Cl.

Otrzymywanie [1]

Na długą szyjkę kolbki (ampułki) o poj. 50 ml nakłada się (jako chłodnicę) szeroki lejek, który napełnia się śniegiem lub drobno tłuczonym lodem. W kolbce umieszcza się 75 g PBr_3, ogrzewa prawie do wrzenia (*wyciąg!*) i z wkraplacza po kropli dodaje 47 g bromu (ch. cz).). Usuwa się lejek, kolb-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 542.

kę chłodzi przez 30 min w eksykatorze, zamyka korkiem i obraca do góry dnem, podstawia pod korek parowniczkę i pozostawia w tej pozycji na noc.

Jeśli nad korkiem zbierze się ciecz (nadmiar PBr_3) usuwa się ją i zamknąwszy kolbkę pozostawia ją jeszcze na jedną dobę.

Gdy cieczy nad korkiem już nie będzie, zatapia się kolbkę. Preparat jest „czysty".

Fosforu pięciochlorek

PCl_5

Phosphorus pentachloratus — Пятихлористый фосфор, хлорид фосфора (V) — Phosphorus pentachloride — Phosphorpentachlorid

C. cz. 208, 24

Własności

Biała lub lekko żółta, dymiąca i rozpływająca się na powietrzu masa krystaliczna o gęstości 2,11 (25 °C) i 1,60 w (160 °C). Sublimuje (160 °C) nie topiąc się, natomiast pod ciśn. topi się. Temp. sublimacji 160 °C (przy czym częściowo rozkłada się). W temp. 300 °C rozkłada się całkowicie na PCl_3 i Cl_2. Z wilgocią reaguje tworząc $POCl_3$ i HCl. Rozpuszczony w wodzie rozkłada się na H_3PO_4 i HCl z wydzieleniem znacznej ilości ciepła. Rozkłada się także w alkoholu. Rozp. w CS_2, CCl_4 i chlorku benzoilu. Toksyczny i żrący.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1961)		TV НКХП-386-41	Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	An. reag.	
Zawartość PCl_5, min., %	99,8	99,5	99,5		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) pozostałość po prażeniu	0,02	0,05	0,1	0,05	0,05
2) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005	wg przep.
3) trójchlorek fosforu (PCl_3)			0,03		
4) związki siarki (SO_4)	0,005	0,02	brak		0,02
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002		0,002	0,002
6) żelazo (Fe)	0,0002	0,003	0,002	0,001	0,002

Otrzymywanie

1) Duży słój lub cylinder[1] (do zbierania gazów pod wodą) zamyka się gumowym korkiem z 3 otworami. Przez jeden wchodzi rurka z lejkowatym rozszerzeniem u dołu, służąca do wprowadzania Cl_2, przez drugi otwór przechodzi nóżka wkraplacza. W trzecim otworze umieszcza się rurkę z $CaCl_2$,

[1] R. N. Maxson, p. Inorganic Syntheses, z. I, str. 99.

aby zapobiec przedostawaniu się wilgoci do słoja. Aparat umieszcza się pod wyciągiem.

Puszcza się równomierny strumień suchego Cl_2 i gdy zostanie wyparte powietrze, z wkraplacza wlewa się 50 g PCl_3 z prędkością 1 kropli na sekundę (przy wolniejszym ściekaniu PCl_3 może się zatkać rurka wkraplacza). Gdy ścieknie PCl_3, przepuszcza się jeszcze Cl_2 przez 5 min i pozostawia aparat na 30 min dla przereagowania resztek PCl_3 z chlorem.

Osadzony na ścianach słoja czy cylindra PCl_5 zeskrobuje się porcelanową łopatką i przenosi do mniejszego słoja z doszlifowanym korkiem. Ponieważ PCl_5 łatwo absorbuje wilgoć, reagując z nią, lepiej jest czynności te wykonywać w atmosferze wolnej od wilgoci, albo do reakcji użyć małego słoja, który po skończonej syntezie szczelnie się zamyka.

2) Mniej bezpieczne jest otrzymywanie [1] PCl_5 z P i Cl_2. Do grubościennego, chłodzonego wodą słoja, zawierającego roztwór 150 g białego P w 600 ml CS_2, wpuszcza się suchy Cl_2. Zbyt silnie chłodzić nie należy, gdyż mogą pozostać resztki nieprzereagowanego P! Początkowo tworzy się PCl_3, a następnie zaczyna wydzielać się z roztworu żółtawobiała masa PCl_5. Koniec reakcji poznaje się po tym, że Cl_2 nie jest już pochłaniany i uchodzi rurką, którą zabezpiecza rurka z $CaCl_2$. Przez ogrzewanie na łaźni wodnej ostrożnie oddestylowuje się CS_2, a PCl_5 przenosi do suchego słoja z doszlifowanym korkiem, który smaruje się wazeliną.

Badanie czystości [2]

1. Zawartość PCl_5. a) Rozp. się 0,1 g PCl_5 z odpowiednią ostrożnością w 50 ml 0,1 n NaOH i nadmiar NaOH odmiareczkowuje 0,1 n H_2SO_4 do pH = 4,5 używając zieleni bromokrezolowej jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,003471 g PCl_5.

b) Do zobojętnionej cieczy z próby 1 a dodaje się 10 ml stęż. HNO_3, 50 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 3 ml nitrobenzenu, naczynie zamyka i energicznie wstrząsa w ciągu 1 min. Nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN używając $NH_4Fe(SO_4)_2$ jako wskaźnika i wstrząsając dobrze ciecz po dodaniu każdej nowej porcji roztworu NH_4SCN. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,004165 g PCl_5.

2. Rozpuszczalność. 2 g PCl_5 rozpuszcza się w 20 ml wody i ogrzewa do wrzenia. Roztwór powinien być bezbarwny i przezroczysty lub prawie przezroczysty.

3. Pozostałość po prażeniu. Praży się 3 g PCl_5 w tyglu pod wyciągiem. Pozostać może najwyżej 1,5 mg osadu.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 3 g PCl_5 w 75 ml wody i roztwór słabo alkalizuje NH_4OH (papierek Kongo). Dodaje się 2 ml HCl, ogrzewa do wrzenia i dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$. W ciągu 5 min nie może być zmętnienia.

5. Metale ciężkie. Rozpuszcza się PCl_5 w 40 ml wody, przez 2 min ogrzewa do wrzenia, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml (S).

Do 5 ml roztworu S dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 7 ml 10-proc. HCl, 4 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 15 ml roztworu S dodaje się 4 g octanu sodu i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

6. Żelazo. Do 5 ml roztworu S (próba 5) dodaje się 1 ml HCl, ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i rozcieńcza do ok. 15 ml. Do roztworu dodaje się 15 ml butanolowego roztworu KSCN (p. str. 45) i wytrząsa przez 30 sek. Czerwone zabarwienie war-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 544; Vanino, t. I, str. 208.

[2] Oznaczanie zawartości PCl_5 wg „AnalaR" standards, inne badania wg Rosina (nie podaje oznaczania PCl_5).

stwy butanolowej (górnej) nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego przyrządzonego w następujący sposób: do 15 ml roztworu zawierającego 0,010 mg Fe^{3+}, 1 ml HCl i ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, dodaje się 15 ml butanolowego roztworu NH_4SCN i wytrząsa przez 30 sek.

Fosforu pięciotlenek

P_2O_5

(Bezwodnik fosforowy)

Acidum phosphoricum anhydricum — Фосфорный ангидрид — Phosphorus pentoxide, phosphoric anhydride — Phosphorpentoxyd, Diphosphorpentoxyd

C. cz. 141,94

Własności

Występuje w kilku odmianach krystalicznych. Handlowy jest zwykle odmianą metastabilną o gęstości 2,30. Jest białym proszkiem, rozpływającym się na powietrzu, topniejącym w temp. czerwonego żaru, lecz sublimującym już w temp. 200 °C, a łatwo w temp. 250 °C. Absorbuje łatwo wilgoć, a rozpuszczając się w wodzie wydziela bardzo dużo ciepła oraz białe dymy i tworzy H_3PO_4. Odwadnia też niektóre substancje nieorg. i org. (np. NHO_3, H_2SO_4, alkohol). Jego cząsteczka jest w rzeczywistości podwójna (P_4O_{10}).

Wymagania techniczne

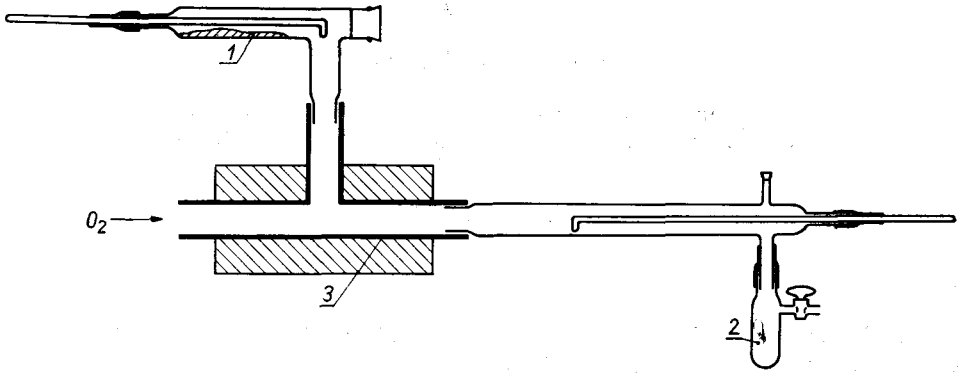
Gatunek	E. Merck zur Anal.	Baker An. reag.	Rosin	WWT (1961) Cz. d. a.	WWT (1961) Cz.
Zawartość P_2O_5 min., %		99,0	98	98,0	97,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,03	0,010	0,02	0,02	0,03
2) substancje organiczne			wg przep.		
3) siarczany (SO_4)			0,020	0,02	0,04
4) trójtlenek fosforu (P_2O_3)	wg przep.	0,010	0,01	0,01	0,03
5) metale ciężkie (Pb)	0,01	0,005	0,005	0,005	0,01
6) amon (NH_4)		0,005	0,01	0,01	0,03
7) arsen (As)	0,005	0,005	0,003	0,003	0,005

Oczyszczanie handlowego P_2O_5

Handlowy P_2O_5 zawiera często [1] niższe tlenki fosforu, a nawet P, które mogą działać redukująco na niektóre osuszane substancje gazowe. W celu wykrycia niższych tlenków rozpuszcza się P_2O_5 w wodzie, dodaje 10-proc. $AgNO_3$ lub $HgCl_2$ i roztwór zagotowuje. Następuje redukcja tych soli w razie obecności reduktorów. W celu oczyszczenia sublimuje się P_2O_5 w strumieniu O_2, używając do tego celu np. urządzenia podanego na rys. 19. Posługując się pręcikiem szklanym zsypuje się P_2O_5 porcjami z rurki *1* do żelaznej

[1] R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 485; N. N. Greenwood i A. Thompson, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 81.

rurki 3, ogrzewanej za pomocą pieca elektrycznego do jasno czerwonego żaru, gdzie P_2O_5 sublimuje w strumieniu suchego O_2. Przesublimowany P_2O_5 zsy-



Rys. 19. Oczyszczanie P_2O_5 (*Brauer, Handbuch*, t. I, str. 485, rys. 199)

puje się pręcikiem do naczynia 2. W ciągu 2 godz z 200 g zanieczyszczonego P_2O_5 uzyskuje się 70 g czystego P_2O_5.

Badanie czystości (wg Rosina)

U w a g a. *Do wody należy P_2O_5 dawać małymi porcjami!*

1. Zawartość P_2O_5. W naczyniu wagowym odważa się dokładnie około 2 g preparatu. Zmywa się zimną wodą do kolby o poj. 300 ml, rozcieńcza wodą do ok. 150 ml i gotuje, aż objętość zmniejszy się do 75 ml. Chłodzi się, dodaje 0,5 ml 0,1-proc. roztworu tymoloftaleiny i miareczkuje 1 n NaOH do pojawienia się niebieskiego zabarwienia. 1 ml 1 n NaOH = 0,03549 g P_2O_5.

2. Substancje nierozp. 5 g preparatu wprowadza się małymi porcjami do 40 ml wody, ogrzewa (jeśli trzeba) w celu całkowitego rozpuszczenia i sączy przez mały tygiel sączący. Przesącz zachowuje się do dalszych oznaczeń (do roztworu R). Osad przemywa się dobrze wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

3. Subst. organiczne. Ogrzewa się 1 g preparatu w probówce. Może pojawić się najwyżej słabe ściemnienie.

4. Trójtlenek fosforu. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 0,3 ml 0,1 n $KMnO_4$ i przez 5 min ogrzewa na łaźni wodnej. Różowe zabarwienie nie powinno całkowicie zniknąć.

5. Siarczany. Przesącz z próby 2 rozcieńcza się do 100 ml i dobrze miesza (roztwór R). Do 20 ml roztworu R dodaje się 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe od zmętnienia ślepej próby, do której dodano 0,2 mg SO_4^{2-}.

6. Amon. 2 ml roztworu R (próba 5) rozcieńcza się do 40 ml, dodaje 10 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie może być ciemniejsze od zabarwienia 40 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_3 (0,03 mg NH_4Cl), do której dodano 10 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera.

7. Arsen. Do badania bierze się 2,0 ml roztworu R (próba 5). Zabarwienie plamki na bibule może odpowiadać maks. 0,003 mg As.

8. Metale ciężkie. Do 5 ml roztworu R (próba 5) daje się 0,025 mg Pb^{2+}, 3 ml 10-proc. HCl, 2 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 15 ml roztworu S dodaje się 2 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie roztworu B nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu A.

Fosforu tlenobromek

$POBr_3$

(Bromek fosforylu)

Phosphorus oxybromatus — Бромокись фосфора, оксибромид фосфора — Phosphorus oxybromide, phosphoryl (tri-) bromide — Phosphoroxybromid

C. cz. 286,70

Własności

Bezbarwne, cienkie płytki, w większej masie o odcieniu pomarańczowym. Gęstość 2,82; tt. 56 °C, tw. 193 °C. B. wrażliwe na wyższą temp.: barwią się wówczas na pomarańczowo. Rozstapia się je nie płomieniem palnika, lecz za pomocą gorącej wody. W wodzie $POBr_3$ ulega hydrolizie. Rozp. w eterze, benzenie, $CHCl_3$, CS_2.

Wymagania techniczne

Wg BTY ИРЕА [1] preparat powinien być bezbarwny lub różowawy i zawierać co najmniej 99% $POBr_3$.

Otrzymywanie

1) Do 630 g PBr_3 w litrowej kolbie destylacyjnej [2] ze szkła pireksowego wlewa się po kropli 370 g Br_2 (p. otrzymywanie PBr_5) z wkraplacza osadzonego w korku gumowym z 2 otworami. W drugim otworze osadza się rurkę szklaną kolankowato zgiętą i połączoną z rurką, zawierającą P_2O_5. Podczas wkraplania Br_2 kolbę chłodzi się wodą wodociągową. Otrzymany produkt dokładnie kruszy się prętem szklanym i dodaje 120 g P_2O_5 (a więc nieco więcej niż to wynika z równania: $3\,PBr_5 + P_2O_5 = 5\,POBr_3$)

P_2O_5 powinno być wzięte ze świeżo otwartego słoja, ażeby nie zawierało HPO_3. Obie substancje dobrze miesza się ze sobą, a później bardzo powoli ogrzewa na łaźni wodnej. Szybkie ogrzewanie powoduje rozkład PBr_5.

Gdy masa stopi się, ciecz ogrzewa się coraz silniej (na łaźni olejowej) przez ok. godzinę i w końcu destyluje pod ciśn. atmosferycznym lub zmniejszonym, używając chłodnicy powietrznej i odrzucając pierwszą i ostatnią partię destylatu. W celu usunięcia resztek PBr_3 z preparatu trzeba go kilka razy (do 6 razy) poddawać destylacji frakcyjnej. Przy rozdzielaniu preparatu do słoików, trzeba je uprzednio wysuszyć w strumieniu suchego powietrza. Wydajność do 80%.

2. Otrzymywanie $POBr_3$ z PBr_3, Br_2 i $H_2C_2O_4$, p. odsyłacz [1].

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 541.

[2] H. S. Booth i C. A. Seabright, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 151; p. też R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 479.

Fosforu tlenochlorek

$POCl_3$

(Chlorek fosforylu)

Phosphorus oxychloratus — Хлорокись фосфора — Phosphorus oxychloride, phosphoryl chloride — Phosphoroxychlorid

C. cz. 153,33

Własności

Bezbarwna, silnie załamująca światło, dymiąca na powietrzu ciecz. Gęstość 1,67 (20 °C), tt. ok. 2 °C, tw. ok. 107 °C. Rozpuszcza się w wodzie i alkoholu z wydzieleniem ciepła oraz rozkłada przy tym.

Wymagania techniczne

	BTV U-166-51[1])	Baker	Rosin	TWT/POCh/Tow/10/62	
Gatunek	Cz.	An. reag.		Cz. d. a.	Cz.
d^{20}	1,660—1,725				
Zawartość $POCl_3$, %				99—101	98—101
Temp. wrzenia, °C	106,5—107,3[2])	105—109	105—109	104—109	—
Rozpuszczalność w H_2O				wg przep.	—
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) pozostałość po prażeniu			0,15	0,15	0,3
2) siarczany (SO_4)		0,02	0,02	0,02	—
3) metale ciężkie (Pb)		0,002	0,002	0,002	—
4) żelazo (Fe)		0,005	0,001	0,001	—

Otrzymywanie [1])

1) Do 100 g PCl_3 w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną dodaje się 33 g sproszkowanego $KClO_3$, lecz w porcjach nie przekraczających 0,5—1 g. Reakcja jest bowiem bardzo burzliwa, z pojawieniem się iskier i z silnymi trzaskami wewnątrz cieczy. Nową porcję $KClO_3$ dodaje się, gdy zakończy się reakcja wywołana dodaniem poprzedniej porcji. Gdy dodana następna porcja $KClO_3$ nie reaguje z cieczą, reakcja jest zakończona.

$$3\,PCl_3 + KClO_3 = 3\,POCl_3 + KCl$$

Ciecz przelewa się do kolby destylacyjnej i odbiera frakcję wrzącą w granicach 105—108 °C.

Bezpieczniej jest wykonać tę reakcję w nieco zmienionej postaci. Do kulistej kolby z chłodnicą zwrotną wsypuje się 16 g drobno sproszkowanego $KClO_3$ i dodaje 20 g $POCl_3$. Przez chłodnicę z wkraplacza wprowadza się kroplami 50 g PCl_3. Początkowo krople ściekają z rzadka, wywołując burzliwą reakcję, a gdy spłynie już ok. 15 ml PCl_3, można przyspieszyć jego dodawanie. Po wlaniu PCl_3 oddestylowuje się $POCl_3$. Wydajność ok. 95,5%.

$KClO_3$ powinien być zupełnie suchy, jeśli preparat nie ma zawierać Cl_2.

2) $POCl_3$ powstaje jako produkt uboczny wielu reakcji, np. przy syntezie $SOCl_2$ z PCl_5 i SO_2 (p. metoda 2, str. 833). Frakcję zawierającą $POCl_3$ należy oczyścić przez destylację frakcyjną, zbierając frakcję wrzącą w granicach temp. 105—109 °C (lub węższych).

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 549.

[2]) W podanych granicach temp. powinno destylować min. 95% preparatu.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zakres wrzenia. W temp. 105 ÷ 109 °C powinno przedestylować co najmniej 90% cieczy.

2. Rozpuszczalność. 2 ml prep. powinno tworzyć z 20 ml wody roztwór bezbarwny i przezroczysty lub prawie przezroczysty.

3. Pozostałość po prażeniu. Pod wyciągiem odparowuje się 3 ml preparatu do sucha i praży. Osadu może pozostać najwyżej 7,5 mg.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2 ml preparatu w 75 ml wody i alkalizuje NH_4OH (wobec papierka nasyconego czerwienią Kongo). Dodaje się 2 ml HCl, ogrzewa do wrzenia i dodaje 5 ml 12 proc. $BaCl_2$. W ciągu pierwszych 5 min nie powinno być osadu.

5. Metale ciężkie. 3,0 ml preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, gotuje przez 2 min, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml (S).

Do 5 ml roztworu S dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 7 ml 10-proc. HCl, 4 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 15 ml roztworu S dodaje się 4 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów wlewa się po 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie roztworu B nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu A.

6. Żelazo. Bada się jak w przypadku PCl_5 z tym, że do badania bierze się 10 ml roztworu S.

Fosforu trójbromek

PBr_3

Phosphorus tribromatus — Трёхбромистый фосфор, бромид фосфора (III) — Phosphorus tribromide — Phosphortribromid

C. at. 270,70

Własności

Bezbarwna, dymiąca, o przenikliwym zapachu ciecz, o gęstości 2,85 (15 °C), wrząca w temp. 172,9 °C. Rozpuszczona w wodzie rozkłada się na H_3PO_3 i HBr z wydzieleniem dużej ilości ciepła. Rozp. w benzynie, $CHCl_3$, eterze, CS_2. W alkoholu rozkłada się na H_3PO_3 i C_2H_5Br. Przechowywać trzeba w naczyniach szczelnie zamkniętych. Obchodzić z nią należy się *ostrożnie*. Na skórze pozostawia pomarańczowe plamy.

Wymagania techniczne

	TY MXП 58-40[1])	WWT (1962)	
Gatunek	Cz	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość PBr_3 min., %	99,0		
Gęstość w temp. 20°C	2,8885±0,0005		
Temp. wrzenia, °C	174±1	171—173	170—173
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) trójchlorek fosforu (PCl_3)	1		
2) siarczany (SO_4)		0,02	0,04
3) metale ciężkie (Pb)		0,002	0,004
4) żelazo (Fe)		0,005	0,008

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 544.

Otrzymywanie

1) 100 g suchego czerwonego P umieszcza się [1] w 0,5 l kolbie z 3 szyjkami, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (z rurką zabezpieczającą przed dostaniem się wilgoci), wkraplacz i rurkę do wprowadzania CO_2. Połączenia powinny być na szlif, w żadnym przypadku nie wolno użyć gumy. Kolbę napełnia się suchym CO_2 i usuwa rurkę doprowadzającą gaz. Z wkraplacza wlewa się Br_2, początkowo bardzo wolno, po kropli. Zachodzi bardzo gwałtowna reakcja. Kolba wkrótce wypełnia się parami Br_2, gdyż utworzony PBr_5 pokrywa P i zapobiega dalszej reakcji. Przerywa się więc dopływ Br_2 i kolbę podgrzewa (łaźnią powietrzną). Zachodzi reakcja $3\,PBr_5 + 2\,P = 5\,PBr_3$.

W miarę zwiększania się ilości PBr_3 reakcja z Br_2 przebiega spokojniej. Gdyby w górnej części kolby osiadł PBr_5, przerywa się dopływ Br_2 i ogrzewa kolbę tak, aby PBr_3 wrząc zmył PBr_5.

Gdy większa część fosforu przereaguje, przerywa się ogrzewanie i dodawanie Br_2, dodaje nową porcję P (jeśli trzeba nam więcej PBr_3) i powtarza poprzednio opisane czynności.

Ciemno czerwoną ciecz chłodzi się, 3/4 jej objętości przelewa do kolby destylacyjnej, a do reszty dodaje czerwonego P i powtarza syntezę.

Przelaną ciecz destyluje się (znowu aparatura zaopatrzona w szlify) zbierając frakcję wrzącą w granicach 170—172 °C. Po dodaniu do niej 3—5 kropli bromu poddaje się ją destylacji pod ciśn. 10—25 mm Hg, odrzucając pierwsze barwne krople destylatu i zbierając PBr_3 dopóty, dopóki nie nastąpi szybki wzrost temperatury. Uzyskuje się preparat gatunku cz.

2) Aby zmniejszyć gwałtowność reakcji w początkowej fazie, można ją przeprowadzać w środowisku obojętnym: w CCl_4, w benzenie wolnym od tiofenu, albo w obecności PBr_3. Reakcja może też zachodzić w litrowej kolbie Claisena. W szyjce przeznaczonej na termometr umieszcza się chłodnicę zwrotną, którą od góry zabezpiecza się rurką z P_2O_5. W drugiej szyjce umieszcza się (*wszystko na szlify*!) rurkę sięgającą prawie do dna kolby, a tylko nieco węższą od szyjki. Powyżej szyjki dolutowana jest do rurki węższa rurka (zamknięta kawałkiem węża gumowego, przez który wstawia się do rurki nóżkę wkraplacza). Na boczną (odpływową) rurkę kolby nakłada się kawałek węża z prętem szklanym zamykającym wylot rurki.

Do kolby dodaje się [2] 125 g czerwonego P, suszonego przez 3 godz w temp. 105 °C i przechowywanego w eksykatorze nad H_2SO_4. Fosfor zalewa się 500 g PBr_3, a gdyby go nie było, 295 g PCl_3. W tym przypadku trzeba będzie później ciecz poddać destylacji frakcyjnej. Ze względu na bezpieczeństwo pracy, nie należy brać mniejszych ilości PBr_3 czy PCl_3.

Brom bierze się w ilości odpowiadającej tylko 100 g P, tzn. 773,5 g. Powinna bowiem pozostać 25—35% nadwyżka P, jeśli chce się uniknąć tworzenia PBr_5.

Kolbę umieszcza się na łaźni powietrznej i ciecz doprowadza do wrzenia. Brom wprowadza się powoli kroplami w ciągu ok. 5 min, po czym usuwa płomień i wkrapla brom szybciej, tak że ciepło reakcji podtrzymuje wrzenie cieczy. Po wlaniu bromu podstawia się palnik ponownie i gotuje przez 10 min.

Boczną rurkę kolby łączy się obecnie z chłodnicą i kolbą próżniową (ssawkową), którą zabezpiecza się rurką z P_2O_5 przed wilgocią.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 544.
[2] J. F. Gay i R. N. Maxson, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 147.

Pierwsze 15—20 ml destylatu odrzuca się lub przeznacza do następnej syntezy, gdyż zawiera wolny brom. Właściwa frakcja wrze w temp. 172,9 °C (pod ciśn. 760 mm). Uzyskuje się 819 g preparatu, czyli wydajność wynosi 94% (w stosunku do bromu).

Fosforu trójchlorek

PCl_3

Phosphorus trichloratus — Трёххлористый фосфор, хлорид фосфора (III) — Phosphorus trichloride — Phosphortrichlorid

C. cz. 137,33

Własności

Bezbarwna, ruchliwa, dymiąca ciecz o gęstości 1,574 (21 °C), wrząca w temp. 75,9 °C. W wodzie i alkoholu ulega rozkładowi, przy czym wydziela się dużo ciepła. Rozp. w benzenie, $CHCl_3$, CS_2 i eterze. *Toksyczna i żrąca,* drażni skórę i błony śluzowe.

Wymagania techniczne

	GOST 91-41[1]	Baker	Rosin	WWT/POCh/Tow/11/62	
Gatunek	Cz.	An. reag.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość PCl_3 min., %	95,5				
d^{20}	1,58				
Temp. wrzenia, °C	75—77	75—76	75—78	75—78	75—78
Rozpuszczalność w H_2O			wg przep.	wg przep.	
Rozpuszczalność w C_6H_6			wg przep.	wg przep.	
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) siarczany (SO_4)		0,001	0,02	0,02	0,04
2) metale ciężkie (Pb)		0,001	0,002	0,002	0,004
3) żelazo (Fe)		0,0005	0,003	0,003	0,006

Otrzymywanie

W kolbie Claisena umieszcza się[2] 200 g (lub mniej) zupełnie suchego, czerwonego P. W jednej szyjce kolby umieszcza się (na szlif) długą chłodnicę zwrotną, którą u góry zamyka rurka z P_2O_5. W drugiej szyjce umieszcza się szeroką rurkę (na szlif), którą będzie się doprowadzać suchy Cl_2. Boczną rurkę odpływową zamyka się (p. otrzymywanie PBr_3, metoda 2). Fosfor zalewa się 250 ml PCl_3 i mieszaninę ogrzewa. Gdy ciecz wrze energicznie, wprowadza się chlor. Można wówczas zaprzestać ogrzewania i tak regulować dopływ Cl_2, aby na skutek ciepła reakcji ciecz stale wrzała. Unika się w ten sposób tworzenia się PCl_5, który może zatkać rurkę wlotową chloru czy chłodnicę.

[1] Podobne są wymagania wg projektu normy ZN.

[2] C. A. Rosvell i R. N. Maxson, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 145; Kariakin i Angiełow, str. 548.

Gdy wprowadzi się ok. 450 g Cl_2 do reakcji, odłącza się [1] butlę z Cl_2 od aparatu i oddestylowuje PCl_3 z łaźni wodnej, zbierając frakcję wrzącą w granicach 73—77 °C. Nadmiar fosforu zachowuje się do następnej syntezy. W celu oczyszczenia można PCl_3 jeszcze raz przedestylować zbierając główną frakcję w węższych granicach temp.

Badanie czystości (wg Rosina)

U w a g a: *Przy rozpuszczaniu PCl_3 w wodzie wydziela się ciepło!*

1. Zakres temp. wrzenia. Co najmniej 95% cieczy powinno przedestylować w granicach 75—78 °C.

2. Rozpuszczalność w wodzie. Roztwór 2 ml preparatu w 20 ml wody powinien być klarowny i bezbarwny lub praktycznie być taki.

3. Rozpuszczalność w benzenie. 5 ml preparatu powinno rozpuścić się w 10 ml benzenu dając roztwór klarowny lub praktycznie klarowny.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2 ml preparatu w 75 ml wody i roztwór słabo alkalizuje NH_4OH, posługując się w tym celu czerwienią Kongo. Dodaje się 2 ml HCl, ogrzewa do wrzenia i dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$. W ciągu 5 min nie powinno być zmętnienia.

5. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 3,0 ml preparatu w ok. 30 ml wody, dodaje 2 ml HNO_3, słabo gotuje przez 10 min, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml (roztwór S).

Do 5 ml roztworu S dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 7 ml 10-proc. HCl, 4 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 15 ml roztworu S dodaje się 4 g octanu sodowego i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

6. Żelazo. Do 5 ml roztworu S (próba 5) dodaje się 1 ml HCl i dalej postępuje jak w przypadku badania PCl_5 (zaczynając od słów „ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$" i.....) z tym, że do roztworu kontrolnego bierze się 0,015 mg Fe^{3+} (a nie 0,01 mg Fe^{3+}).

Fosforu trójjodek

PJ_3

Phosphorus trijodatus — Трёхиодистый фосфор, иодид фосфора (III) — Phosphorus triiodide — Phosphor (III)-jodid

C. cz. 411,69

Własności

Ciemnoczerwone kryształy topniejące w temp. 61 °C i rozkładające się w wilgotnym powietrzu lub w wodzie.

Otrzymywanie

Przed syntezą należy oczyścić odczynniki. Jod rozciera się więc z KJ i sublimuje. Czerwony P przemywa się oczyszczonym CS_2 w celu usunięcia białego P; biały P jest zwykle wystarczająco czysty. CS_2 wytrząsa się w bu-

[1] Używając butli z chlorem należy między butlą i aparaturą umieścić zawór bezpieczeństwa.

telce zaopatrzonej w szlif z czystą rtęcią, którą kilka razy zmienia się, aż usunie się siarkę rozpuszczoną w CS_2, co poznaje się po tym, że na powierzchni świeżo dodanej rtęci po kilku minutach wytrząsania pojawia się jedynie lekki nalot. Ciecz sączy się destyluje i zaraz zużywa.

1) Odpowiednią ilość jodu rozpuszcza się [1] w CS_2 i dodaje nadmiar czerwonego P. Gdy jod zniknie, odsącza się nadmiar P i oddestylowuje CS_2 do pojawienia się kryształów PJ_3. Wówczas roztwór chłodzi się, ług pokrystaliczny zlewa i lekko ogrzewa pozostałe kryształy.

2) 1 g białego P rozpuszcza [1] się w CS_2 w naczyniu, z którego wyparto powietrze za pomocą CO_2, a oddzielnie 12,27 g jodu w CS_2. Oba roztwory miesza się, postępując dalej jak w metodzie 1.

3) Przez roztwór PCl_3 w CCl_4 przepuszcza się [2] suchy HJ. Ciecz odparowuje w próżni do sucha, unikając dostępu wilgoci. Reakcja wymiany $PCl_3 + 3\,HJ = PJ_3 + 3\,HCl$ zachodzi nawet w temp. −15 °C.

Fosforu trójtlenek

$P_2O_3(P_4O_6)$

(Bezwodnik fosforawy)

Phosphorus trioxydatus — Трёхокись фосфора, окись фосфора (III) — Phosphorus trioxide — Phosphortrioxyd, Disphosphortrioxyd

C. cz. 109,94

Własności

Białe, jednoskośne kryształy o gęstości 2,135 (21 °C), tt. 23,8 °C, tw. 173,1 °C (w atmosferze N_2). P_2O_3 rozpuszcza się w eterze, benzenie, CS_2. W zimnej wodzie rozpuszcza się powoli i tworzy H_3PO_3, z gorącą wodą reaguje gwałtownie z utworzeniem czerwonego P, H_3PO_4 i PH_3. Ogrzewany powyżej 210 °C ulega dysproporcjacji z utworzeniem czerwonego P i P_2O_4. Na świetle powoli żółknie, na bezpośrednim świetle słonecznym szybko się utlenia, a w temp. 70 °C nawet zapala. Z gęstości par P_2O_3 wynika, że jego cząsteczka jest 2 razy większa: P_4O_6. *Silnie trujący.*

Otrzymywanie

P_2O_3 otrzymuje się [3] przez spalanie białego fosforu przy niedostatecznym dopływie powietrza.

Kilka kawałków białego P o średnicy 25 mm umieszcza się w rurze do spalań długości 35—40 cm. Końce rury są zgięte ku górze, aby stopiony P nie mógł z niej wypłynąć. Jeden koniec jest otwarty i tędy powietrze

[1] R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 484.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 545.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 546. Udoskonalenie tej metody podaje R. Klement, p. Brauer, tłum. ros., str. 265.

dostaje się do rury. Drugi koniec łączy się z poziomą, miedzianą rurką. Rurkę tę otacza szeroki płaszcz miedziany. Służy ona za chłodnicę. Do chłodnicy nalewa się wody. W końcu rurki miedzianej osadza się luźny pęczek waty szklanej długości ok. 50 mm. Z kolei rurka miedziana łączy się z U-rurką o ramionach o długości co najmniej 30 cm. U dołu U-rurki dotopiona jest rurka połączona za pomocą szczelnego korka z małym słoikiem. U-rurkę razem ze słoikiem umieszcza się w kąpieli oziębiającej. Wolny koniec U-rurki łączy się z pompą wodną poprzez płuczkę ze stęż. H_2SO_4.

Gdy aparatura jest już złożona, uruchamia się pompkę wodną i małym płomieniem ogrzewa P (od otwartego końca rury do spalań), aż się zapali. Wówczas zasysa się powietrze z taką szybkością, żeby temp. wody w chłodnicy nie przekroczyła 50 °C. Dopiero przy końcu reakcji może ona wzrosnąć do temp. 60 °C.

Po upływie 0,5 godz do U-rurki zaczyna przedostawać się P_2O_3. Jeśli pęczek waty nie jest zbyt luźny, P_2O_3 zawiera tylko ślad P_2O_5 i małe ilości wolnego P. Reakcję przerywa się, gdy spali się 4/5 wziętego P. Wyjmuje się U-rurkę (razem ze słoikiem) z kąpieli i ogrzewa. P_2O_3 topi się i ścieka do słoika. Wydajność ok. 90% w stosunku do przereagowanego P.

P_2O_3 przechowuje się w atmosferze CO_2 w słoju szczelnie zamkniętym.

Otrzymany P_2O_3 jest zanieczyszczony P_2O_5, P_2O_4, białym i czerwonym P. W celu oczyszczenia [1] stopiony P_2O_3 sączy się przez szklany sączek w strumieniu CO_2. W ten sposób nie można jednak usunąć białego P. Trzeba P_2O_3 przekrystalizować z CS_2 (w temp. —18 °C), traci się jednak dużo preparatu. Aby usunąć biały P całkowicie, kilkakrotnie przez wiele godzin naświetla się w specjalnym aparacie cienkie warstwy stopionego P_2O_3. Biały P przemienia się w czerwony. Przez destylację w próżni uwalnia się P_2O_3 od P.

Fosgen

$COCl_2$

(Chlorek karbonylu)

Фосген, хлористый карбонил, хлорокись углерода — Phosgene, carbonyl chloride — Phosgen, Carbonylchlorid, Kohlenstoffoxychlorid, Kohlenoxychlorid

C. cz. 98,91

Własności

Bezbarwny gaz, *trujący*, o duszącym zapachu przypominającym (w dużym rozcieńczeniu) zapach zgniłego siana. Gęstość 1,436 (0 °C). Tt. —128 °C, tw. 7,5 °C. W zimnej wodzie mało rozp., w gorącej wodzie rozkłada się na CO_2 i HCl. Łatwo rozp. w benzenie, toluenie, CCl_4, lod. CH_3COOH, S_2Cl_2. Silniej ogrzany rozkłada się na CO i Cl_2 (w temp. 500 °C w 50%, w temp. 800 °C w 100%). Atakuje smary do kurków. Przechowuje się w naczyniach szklanych w temp. 0 °C.

[1] R. Klement, p. Brauer, tłum. ros., str. 268.

Dopuszczalne stężenie $COCl_2$ w powietrzu 0,0005 mg/l (wg norm radzieckich) [1].

Wymagania techniczne wg GOST 2345-43 dla techn. $COCl_2$

Gęstość, 0 °C	1,425—1,432
Zawartość $COCl_2$ min., %	98,0
Zawartość Cl_2 maks., %	0,1
Substancje nielotne maks., %	0,05

Otrzymywanie

Aparatura składa się [2] z kolby kulistej o poj. 300 ml, kulkowej chłodnicy zwrotnej, do której wchodzi wkraplacz i która u góry łączy się z płuczką ze stęż. H_2SO_4 i naczyńkiem kondensacyjnym. Poszczególne części łączy się na szlify lub przynajmniej na styk i uszczelnia wężem gumowym. Do kolby wlewa się 100 ml CCl_4 i ogrzewa do wrzenia na łaźni wodnej. Następnie z wkraplacza (z ostro wyciągniętym końcem rurki) wlewa się po kropli w ciągu 2—3 godz. 120 ml oleum (zawierającego 80% wolnego SO_3).

Wywiązujący się równocześnie $COCl_2$ po przejściu przez płuczkę ze stęż. H_2SO_4 ulega kondensacji w naczyńku oziębianym mieszaniną lodu i soli. Płuczkę należy chłodzić wodą, gdyż nieco rozgrzewa się. Po wlaniu dym. H_2SO_4 ogrzewa się ciecz, aby usunąć rozpuszczony w niej fosgen.

Otrzymany preparat zawiera jako zanieczyszczenie CCl_4 i $S_2O_5Cl_2$ i oczyszcza się go przez destylację. Do ogrzewania kolby wystarczy ciepło rąk. $COCl_2$ przepuszcza się przez płuczkę ze stęż. H_2SO_4 i kondensuje.

Oczyszczanie $COCl_2$ pochodzącego z butli stalowych [3]

Fosgen z butli może zawierać CO_2, CO, powierze, HCl, H_2O, łącznie w ilości 1%. Fosgen kondensuje się za pomocą mieszaniny lodu i soli. Jedną piątą kondensatu odparowuje się, a resztę poddaje destylacji frakcyjnej, aż uzyska się preparat o prężności pary 556,5 mm Hg w temp. 0 °C.

---

[1] Wykrywanie i pierwsza pomoc, p. Kalendarz Chemiczny, cz. II-2, str. 1366.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 537.
[3] O. Glemser, p. Brauer, t. I, str. 577. Badanie techn. ciekłego fosgenu (wg GOST 2345-43) p. Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, tom II, str. 322, PWT, Warszawa 1956. Butle do fosgenu powinny być — wg PN/M-69210 (zmiany ogłoszono w Biuletynie P. K. N. nr 6/57, poz. 23) — koloru khaki i mieć pasek barwy czerwonej.

Glin

Al

Aluminium — Алюминий — Aluminium, (aluminum) — Aluminium

C. at. 26,98

Własności

Biały o niebieskawym odcieniu, błyszczący, lecz matowiejący w wilgotnym powietrzu, kowalny i ciągliwy metal o twardości 2,9 (wg skali Mohsa), gęstości 2,695 (20 °C) i tt. 659,8 °C (dla 99,97% Al). W postaci proszku łatwo się zapala i może spowodować eksplozję. Rozpuszcza się w rozc. HCl (i to tym łatwiej, im mniej czysty), HF, H_2SO_4, b. mało w HNO_3, zwłaszcza stężonym. Rozp. także w roztworach NaOH i KOH z wydzieleniem H_2. Jest silnym reduktorem i wypiera wiele metali z ich związków (tlenków).

Otrzymywane technicznie aluminium „rafinowane" (AR) może być o czystości większej niż 99,99% (p. wymagania techniczne).

Wymagania techniczne

	GOST 3549-55[1]				PN-56/H-82160[2]		B.D.H.	Baker
Gatunek	AW0000	AW000	AW00	AW0	Al 99,90	Al 99,85	Drut AnalaR	Drut An. reag.
Cecha					AR 1	AR 2		
Zawartość Al min., %	99,996	99,99	99,97	99,93	99,90	99,85		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) żelazo (Fe)	0,0015	0,0030	0,015	0,04	0,060	0,100	0,004	0,10
2) krzem (Si)	0,0015	0,0025	0,015	0,04	0,060	0,080	0,01	0,10
3) Fe+Si					0,095	0,142		
4) miedź (Cu)	0,0010	0,0050	0,0050	0,01	0,005	0,008	0,005	0,02

Gatunek	GOST 3549-55[1])				PN-56/H-82160[2])		B.D.H.	Baker
	AW0000	AW000	AW00	AW0	Al 99,90	Al 99,85	Drut AnalaR	Drut An. reag.
Cecha					AR 1	AR 2		
5) łącznie	0,004	0,010	0,03	0,07	0,10	0,15		
6) substancje nierozp. w kwasach							wg przep.	0,050
7) azot całkowity (N)							0,002	0,001
8) mangan (Mn)								0,002
9) tytan (Ti)								0,03

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nierozp. w kwasach. 1 g Al rozpuszcza się w 25 ml 5 n HCl zawierającego 3 krople 5% $HgCl_2$ i dekantuje znad kuleczek wydzielonej rtęci. Roztwór powinien być bezbarwny i zawierać najwyżej ślad substancji nierozp.

2. Żelazo. 0,25 g Al rozpuszcza się w 7 ml 5 n HCl zawierającego 3 krople 5-proc. $HgCl_2$. Roztwór oddziela się od wydzielonej Hg i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się na gorąco w 1 ml 5 n HCl i 10 ml wody, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia takiej warstwy w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

3. Krzem. 1,5 g NaOH rozpuszcza się w 15 ml wody w platynowej parownicy. Dodaje się 0,5 g Al, czeka 15 min, po czym resztę Al rozpuszcza się ogrzewając roztwór na wrzącej łaźni. Roztwór wlewa się do 21 ml 5 n H_2SO_4, ogrzewa i energicznie miesza, aż pozostaną jedynie drobne ilości substancji nierozpuszczonej. Dodaje się kilka kropli wody bromowej w celu sklarowania roztworu i gotuje usuwając w ten sposób nadmiar bromu. Roztwór chłodzi się, rozcieńcza wodą do 40 ml i dodaje 10 ml 10-proc. molibdenianu amonowego. Obserwowane po 5 min. zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia obserwowanego po 5 min po dodaniu 10 ml 10-proc. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ do 40 ml roztworu zawierającego 10 ml 5 n H_2SO_4, 1,5 g NaOH i 0,1 mg SiO_2.

4. Miedź. 0,2 g Al rozpuszcza się w 4 ml 5 n NaOH, dodaje 10 ml 5 n HCl i ogrzewa, dopóki nie otrzyma się klarownego roztworu. Chłodzi się, dodaje 10 ml 0,01-proc. roztworu dwubenzylo-dwutiokarbaminianu cynkowego w CCl_4 i wstrząsa przez 2 min. Żółta barwa warstwy organicznej nie powinna być ciemniejsza od barwy takiej warstwy w roztworze zawierającym 0,01 mg Cu^{2+}, 4 ml 5 n NaOH i 6 ml 5 n HCl, z którym tak samo postąpiono.

5. Azot całkowity. Do mikroaparatu Kjeldahla wprowadza się 1,5 g Al, 35 ml 5 n NaOH wolnego od N i przepuszcza parę wodną postępując jak podano na str. 245. (badanie pyłu Zn). Równocześnie przygotowuje się roztwór kontrolny dając do mikroaparatu Kjeldahla 0,5 g preparatu (Al) i 0,025 mg NH_4^+ i postępując dalej tak samo, jak wyżej. Do 25 ml każdego destylatu dodaje się po 25 ml wody i 2 ml odczynnika Nesslera. Roztwór badany nie powinien być ciemniejszy od kontrolnego.

[1]) Innych gatunków o mniejszej zawartości Al nie podaję. Analizy wykonuje się wg GOST 2530-48, a spektralne wg GOST 3221-46. Wg TY MXП 3568-52 gatunek cz. d. a. może zawierać maks. 0,06% Fe, 0,005% Cu, 0,03% Zn i 0,06% Si, a gatunek cz. maks. 0,15% Fe, 0,01 Cu, 0,05% Zn i 0,08% Si.

[2]) Zmiany w normie, p. Biuletyn P. K. N. 10/57, poz. 43. Podaję dane tylko dla Al rafinowanego. Każdy gatunek oznacza się znakiem (np. Al 99,99) i cechą (np. AR 1). Analizy wykonuje się wg PN-60/H-04760 z poprawką podaną w Biuletynie P. K. N. nr 8-9/61, poz 67. Wg TWT/POCh/Wyr/1/62 glin do reakcji Grignarda powinien zawierać co najmniej 99,5% Al i maks. 0,1% substancji nierozp. w kwasach.

Glinowo-potasowy siarczan

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
lub $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

(Ałun glinowo-potasowy)

Alumen kalicum — Алюмо-калиевые квасцы, калиевые квасцы — Alum, potassium alum, aluminium potassium sulphate (sulfate) — Kaliumalaun, Alaun, Kaliumaluminiumsulfat

C. cz. 474,39 C. cz. 948,78

Własności

Duże, bezbarwne, przezroczyste, ośmiościenne kryształy o gęstości 1,75. Na powietrzu prawie nie wietrzeją. Ogrzewane przez dłuższy czas do temp. 65 °C tracą 9 cząsteczek wody, które z powrotem wiążą na powietrzu. Topią się w temp. 92,5 °C (w wodzie krystalizacyjnej). Ogrzane do ok. 200° stają się bezwodne [1], a wyżej ogrzewane rozkładają się z wydzieleniem SO_3.

W wodzie zimnej mało rozp. (5,70 g w 100 g wody w temp. 0 °C), b. dobrze w gorącej. W alkoholu prawie nierozp.

Rozpuszczalność a (w gramach substancji bezw. na 100 g wody) [2] jest następująca:

Temp., °C	0	20	40	60	92,5	100
a	2,96	6,01	13,6	35,3	119,5	154

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-859		GOST 4329-48		B.D.H.	Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,5	98,0	19,5—20,2 [3]		99,5	
pH 5-proc. roztworu					≥3,0	
Straty suszenia maks., %			46			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,004	0,001	0,004	0,002	0,001
3) azotany (NO_3)						0,005
4) wolny kwas (H_2SO_4)			0,2	0,2		
5) sole amonowe (NH_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,025	0,01
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
8) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001		0,0002
9) sód (Na)	0,02					0,02

Otrzymywanie [4]

1) Miesza się ze sobą przesączone roztwory 100 g techn. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ w 200—300 ml wody i 28—30 g techn. K_2SO_4 w 300 ml wody. Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej do początku krystalizacji, szybko chłodzi,

[1] Jedni twierdzą, że do tego celu potrzebna jest znacznie wyższa temp., a inni dowodzą, że wystarczy 100 °C, jeśli sproszkuje się substancję uprzednio częściowo odwodnioną.

[2] D'Ans i Lax, str. 930; p. także Kariakin i Angiełow, str. 230.

[3] Zawartość Al_2O_3 w bezw. preparacie.

[4] Kariakin i Angiełow, str. 230.

odsącza wydzielone kryształy i rozpuszcza w jak najmniejszej ilości gorącej wody. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy przekrystalizowuje się jeszcze 3 razy. Uzyskuje się preparat o czystości cz. d. a. w ilości 100—110 g.

Jeśli bierze się odczynniki cz. d. a., przekrystalizowywanie nie jest konieczne.

2) Oczyszczanie techn. ałunu. 200 g techn. ałunu rozpuszcza się w 200 ml gorącej wody, sączy i chłodzi. Kryształy przemywa się zimną wodą i suszy. Otrzymuje się ok. 175 g czystego produktu.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 2 g ałunu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 50 ml 0,1 m EDTA [1]), 10 ml buforu (1 m NH_4CH_2COO w 1 m CH_3COOH), 85 ml bezw. alkoholu i 3 ml świeżo przyrządzonego 0,025-proc. roztworu ditizonu w bezw. alkoholu. Nadmiar EDTA odmiareczkowuje się 0,1 m $ZnCl_2$ do zmiany barwy z niebieskiej w czerwonopurpurową. 1 ml 0,1 m EDTA = 0,04744 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

2. Roztwór. Roztwór 50 g ałunu w 500 ml wody powinien być bezbarwny i przezroczysty.

3. Chlorki. 5 g ałunu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być intensywniejsza niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

4. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i 1 ml 5 n HCl, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dalej postępuje się jak przy oznaczaniu Fe w glinie (poczynając od słów: „Dodaje się...").

5. Metale ciężkie. 4 g ałunu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. 30 ml tego roztworu rozcieńcza się do 50 ml (A). Do pozostałych 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 50 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 2 krople 0,5 m Na_2S. Zabarwienie roztworu A nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu B.

6. Amon. 1 g ałunu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. 4 ml tego roztworu przenosi się do mikroaparatu Kjeldahla, dodaje 5 ml 5 n NaOH wolnego od N i destyluje z parą wodną do odbieralnika, zawierającego 4 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl, tak aby w ciągu 6 min uzyskać razem 50 ml destylatu. Do destylatu dodaje się 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze niż w 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+, do której dodano 2 ml odczynnika Nesslera.

Glinowy azotan

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Aluminium nitricum — Азотнокислый алюминий, нитрат алюминия — Aluminium nitrate — Aluminiumnitrat

C. cz. 375,13

Własności

Bezbarwne, rozpływające się na wilgotnym powietrzu kryształy, topniejące w temp. 73 °C z wydzieleniem soli 6-wodnej, rozkładające się w temp.

[1]) Sól dwusodowa kwasu etyleno-dwuamino-czterooctowego albo wersenian sodowy.

135 °C. W temp. 200 °C pozostaje Al_2O_3. Dobrze rozp. w wodzie [1], alkoholu, rozp. w acetonie. Rozpuszczalność (w procentach substancji bezw.) w zależności od temperatury [2] jest następująca:

Temp., °C	0	10	20	30	40	50	60	70
$Al(NO_3)_3$, % wag.	37,8	40,2	43,0	44,9	46,3	49,1	50,9	54,6

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-368		GOST 3757-47		Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz	An. reag.	
Zawartość głównego składnika, %					98,0—102,0	
pH 5-proc. roztworu w temp. 25°C					2,5—3,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,01	0,02	0,005	0,010
2) wolny kwas (HNO_3)						0,15
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,001	0,002
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,01	0,03	0,005	0,010
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,001
6) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,002	0,002
7) amoniak (NH_3)						0,030
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,4	0,6	0,2	0,5	0,05	0,10

Otrzymywanie [3]

1. Do 875 g wilgotnego $Al(OH)_3$ w porcelanowej parownicy dodaje się małymi porcjami 370 ml HNO_3 (1,34), mieszając przy tym szklanym pręcikiem. Mętny roztwór odparowuje się do gęstości 1,52 (50 °C). Po ochłodzeniu roztwór krzepnie. Dodaje się 500 ml wody, miesza i po rozpuszczeniu się soli sączy. Roztwór ponownie odparowuje się do gęstości 1,52 (50 °C) i chłodzi. Przy powolnym mieszaniu wydzielają się duże kryształy, które odsącza się (na szklanym filtrze) i 2 razy przemywa wodą porcjami po 10—15 ml. Z ługu pokrystalicznego uzyskuje się dodatkową porcję kryształów przez odparowywanie. Obie frakcje kryształów łączy się, trzyma przez dobę w eksykatorze nad stałym NaOH i przechowuje w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się ok. 450 g preparatu cz. d. a.

2. Preparat ten można także uzyskać przez zmieszanie gorących roztworów 130 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ w 600 ml wody i 140 g $Ba(NO_3)_2$ w 600 ml wody. Roztwór odparowuje się i kryształy przekrystalizowuje tak samo, jak w metodzie 1.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody oraz 0,5 ml HNO_3 i ogrzewa przez 30 min na łaźni wodnej. Ewentualny osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie może być więcej niż 1,0 mg.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 146.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 18.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 19.

2. Wolny kwas. 3 g NaF rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody i dodaje 3 krople roztworu fenoloftaleiny. Jeśli nie pojawia się różowe zabarwienie, dodaje się 0,1 n NaOH do pojawienia się różowego zabarwienia utrzymującego się w ciągu 30 sek. Gdy różowe zabarwienie pojawia się od razu, dodaje się do gorącego roztworu 0,1 n HCl do zaniku zabarwienia i regeneruje je za pomocą 0,1 n NaOH. Roztwór chłodzi się i wlewa do roztworu 2 g preparatu w 30 ml wody. Po 3 godz sączy się przez suchy sączek i 40 ml przesączu miareczkuje 0,1 n NaOH do słabo różowego zabarwienia. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,25 ml 0,1 n NaOH.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w próbie kontrolnej, zawierającej 0,02 mg Cl^-.

4. Siarczany. 2 g preparatu odparowuje się z 7 ml HCl na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody i roztwór wlewa do 10 ml stęż. NH_4OH i 50 ml wody. Gotuje się do zaniku zapachu NH_3, sączy i przemywa, uzyskując ostatecznie 100 ml przesączu (roztwór S). 50 ml roztworu S odparowuje się do objętości ok. 10 ml, następnie dodaje 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Obserwowane po 15 min zmętnienie nie może być większe niż w roztworze kontrolnym zawierającym w tej samej objętości (co roztwór badany) 0,1 mg SO_4^{2-}, 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

5. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 50 ml roztworu S (próba 4) odparowuje się do 20 ml, sączy, dodaje 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

6. Amon. Rozpuszcza się 0,1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego zawierającego 0,03 mg NH_3.

7. Metale ciężkie. Odparowuje się 4 g preparatu z 10 ml HCl do sucha i pozostałość rozpuszcza się w 40 ml wody. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej; zabarwienie roztworu B nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu A.

8. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. HCl, ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), energicznie wstrząsa przez 30 sek i pozostawia do rozwarstwienia się. Czerwone zabarwienie warstwy butanolowej nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego zawierającego 0,02 mg Fe^{3+}.

Glinowy bromek

$AlBr_3 \cdot 6H_2O$ $AlBr_3$

Aluminium bromatum — Бромистый алюминий, бромид алюминия — Aluminium bromide — Aluminiumbromid

C. cz. 374,80 C. cz. 266,71

a. Uwodniony $AlBr_3$

Własności

Bezbarwne lub lekko żółtawe kryształki, rozpływające się na powietrzu. Gęstość ok. 2,5, tt. 93 °C. Ogrzewane powyżej temp. 100 °C rozkładają się na Al_2O_3, HBr i H_2O. Rozp. w wodzie, alkoholu, eterze i CS_2.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [1] jest następująca:

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
1	1,0057	6	1,0451	12	1,0969	18	1,1528
2	1,0138	8	1,0619	14	1,1150	20	1,1725
4	1,0289	10	1,0792	16	1,1336	22	1,1928

Otrzymywanie [1]

W kolbie poj. 5 l umieszcza się 30 g granulowanego Al, 3 l ciepłej wody (35—40 °C) i ostrożnie z wkraplacza (*wyciąg!*) dodaje 240 g bromu (cz.). Po ukończonej reakcji, gdy ciecz odbarwi się, sączy się ją i odparowuje do konsystencji syropu, po czym pozostawia na kilka dni w eksykatorze nad H_2SO_4 lub $CaCl_2$ do krystalizacji. Uzyskane kryształy, lekko zabarwione ze względu na rozkład soli, odsącza się i suszy na glinianych talerzach. Uzyskuje się 170 g preparatu (ok. 45%).

b. Bezwodny $AlBr_3$

Własności

Bezbarwne, błyszczące kryształy, dymiące na powietrzu. Gęstość 3,205 (18 °C), stopionego preparatu 2,64 (100 °C). Topi się w temp. 97 °C na przezroczystą, ruchliwą ciecz, wrzącą w temp. 250—270 °C. Rozp. w rozpuszczalnikach org., jak np. w C_6H_6, toluenie, nitrobenzenie, $C_2H_4Br_2$ i CS_2. Z wodą reaguje bardzo gwałtownie z wydzieleniem dużej ilości ciepła.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY No EY 79-55[1]		B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość $AlBr_3$ min., %	99	98	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) chlorki (Cl)	0,2	0,3	
2) siarczany (SO_4)			0,01
3) wolny brom			0,05
4) żelazo (Fe)	0,003	0,005	0,005

Otrzymywanie

W zupełnie suchej kolbie, poj. 1,5 l, umieszcza [1] się 100 g wysuszonych wiórów lub granulek aluminiowych. Kolbę zamyka się korkiem z otworami na wkraplacz i rurkę odprowadzającą, którą zamyka rurka z $CaCl_2$. Rurka wkraplacza jest wyciągnięta w kapilarę. Kolbę umieszcza się pod wyciągiem.

Do wkraplacza wlewa się 250 ml suchego bromu (cz.) i po kropli wprowadza do kolby. Pierwsze krople powodują silne, miejscowe rozgrzewanie się. Gdy w kolbie utworzy się warstwa ciekłego $AlBr_3$ można zwiększyć szybkość dodawania bromu uważając, aby $AlBr_3$ był ciekły, i w razie potrzeby ostrożnie ogrzewając. Gdy brom ścieknie, w kolbie powinno pozostać

[1] Kariakin i Angiełow, str. 20.

nieco glinu nieprzereagowanego, gdyż Br_2 łatwo rozpuszcza się w $AlBr_3$ i nie da się całkowicie usunąć podczas destylacji.

Otrzymany $AlBr_3$ przedestylowuje się do suchego odbieralnika zabezpieczonego rurką z $CaCl_2$ przed przedostaniem się wilgoci. Pierwszą frakcję, zabarwioną, odrzuca się, przeznaczając ewentualnie do następnej syntezy, a destylat, wrzący w granicach temp. 260—270 °C, zbiera się od razu w naczyniu, w którym będzie się go przechowywać. Naczynie zamyka się i parafinuje. Uzyskuje się ok. 710 g preparatu.

Jeśli potrzebny jest preparat o bardzo wysokiej czystości, stosuje się aparaturę całkowicie ze szkła [1], zaopatrzoną w szlify i reakcję przeprowadza w atmosferze suchego N_2.

Glinowy chlorek

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $AlCl_3$

Aluminium chloratum — Хлористый алюминий, хлорид алюминия — Aluminium chloride — Aluminiumchlorid

C. cz. 241,43 C. cz. 133,34

a. Uwodniony $AlCl_3$

Własności

Bezbarwne kryształy lub biały, rozpływający się krystaliczny proszek. Dobrze rozp. w wodzie [2], alkoholu, eterze. Ogrzewany rozkłada się tracąc równocześnie H_2O i HCl. Roztwór nasyc. na 100 g wody [3] zawiera w

Temp., °C	0	20	40	60	80
$AlCl_3$, g	44,9	45,6	46,3	(47,0)	47,7

Wymagania techniczne

	ZN-58/MPCh/N-832		GOST 3759-47		Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ min., %	99,0	96,0	90	90	98,0—102,0	
pH 5-proc. roztworu					2,5—3,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,025	0,025	0,05	0,005	0,010
2) wolny kwas (HCl)	0,1					0,10
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,01	0,03	0,005	0,020
4) kwas krzemowy (SiO_2)			0,05	0,2		
5) amon (NH_4)	0,002	0,005	0,002	0,005		0,030
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0005	0,002
7) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,0005	0,002
8) arsen (As)	0,0002					0,0005
9) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	0,5	0,2	0,5	0,05	0,10

[1] D. G. Nicholson, P. K. Winter i H. Fineberg, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 30; H. J. Becher, p. Brauer, t. I, str. 722.

[2] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 146.

[3] D'Ans i Lax, str. 929.

Otrzymywanie

1) Do mieszaniny [1] 200 ml wody i 750 ml HCl (1,19), ogrzanej do temp. 70 °C, dodaje się 260 g suchego $Al(OH)_3$ i temp. stopniowo podwyższa do 110—115 °C. W wyniku burzliwej reakcji zobojętniania większa część $Al(OH)_3$ rozpuszcza się. Roztwór dalej ogrzewa się, aż odczyn roztworu będzie obojętny (papierek Kongo). Do roztworu dodaje się 400 ml wody i po odstaniu się cieczy sączy. Przesącz odparowuje się na łaźni, dopóki nie otrzyma się dużej ilości kryształów. Po chłodzeniu odsącza się je i 2—3 razy przemywa małymi ilościami wody. Uzyskuje się ok. 600 g preparatu cz. lub cz. d. a.

2) Preparat otrzymuje się również wykorzystując jego małą rozpuszczalność w roztworach nasyconych chlorowodorem. W tym celu [2] do roztworu soli glinowej silnie zakwaszonego kwasem solnym i chłodzonego do temp. 0 °C wprowadza się gazowy HCl. Rurka doprowadzająca HCl nie powinna być zanurzona w roztworze, gdyż ulegnie zatkaniu. Wystarczy roztwór dobrze mieszać. Reakcję przeprowadza się w kolbie zamkniętej korkiem z 2 otworami, jednym na rurkę doprowadzającą HCl, drugim na rurkę odprowadzającą, połączoną z płuczką ze stęż. H_2SO_4 (służy do kontrolowania przebiegu pochłaniania HCl). Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa małą ilością eteru i suszy na glinianych talerzach.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Naważkę preparatu odpowiadającą 50—60 mg Al rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 2 krople HCl, ogrzewa do temp. ok. 70 °C i dodaje 120 ml roztworu 8-hydroksychinoliny [3]. Mieszając powoli dodaje się 20-proc. NH_4CH_3COO, aż utworzy się trwały osad, a następnie jeszcze 15—20 ml. Gdy osad opadnie i oziębi się, sączy się przez zważony tygiel sączący, przemywa zimną wodą i suszy w temp. 120—130°C do stałego ciężaru. Osad $Al(C_9H_6NO)_3$ zawiera 5,87% Al. Ciężar tego osadu pomnożony przez 0,5255 odpowiada $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody i 1 ml stęż. HCl, ogrzewa na łaźni przez 30 min, sączy, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Nie powinno go być więcej niż 1,0 mg.

3. Wolny kwas. Roztwór NaF, przyrządzony tak samo jak do badania $Al(NO_3)_3$ (p. str. 314, próba 2) chłodzi się i wlewa do roztworu 2 g preparatu w 25 ml wody i uzupełnia wodą do 80 ml. Po upływie 3 godz sączy się przez suchy sączek i 40 ml przesączu miareczkuje 0,1 n NaOH do pojawienia się słabo różowego zabarwienia. Nie powinno zużyć się więcej niż 0,3 ml 0,1 n NaOH.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 40 ml wody i mieszając wlewa powoli do 75 ml wody i 15 ml stęż. NH_4OH. Gotuje się prawie do zaniku zapachu NH_3, rozcieńcza do 150 ml i sączy. 25 ml przesączu (reszta do próby 9) odparowuje się do objętości 10 ml, sączy, do przesączu dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe od zmętnienia roztworu zawierającego w tej samej objętości 0,1 mg SO^{2-}, 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

5. Sole amonowe. 0,1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Barwa roztworu nie powinna być ciemniejsza niż w ślepej próbie, do której dodano 0,03 mg NH_3.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 28.
[2] H. J. Becher, p. Brauer, t. I, str. 724.
[3] 12,5 g 8-hydroksychinoliny rozpuszcza się w 12 5 ml lod. CH_3COOH i rozcieńcza wodą do 1 l.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 2 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 2 ml HCl, gotuje przez 30 sek, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

8. Arsen. Do badania bierze się 1,0 g preparatu (wykonanie oznaczenia p. badanie Zn, str. 244). Zabarwienie papierka powinno odpowiadać najwyżej $5 \cdot 10^{-6}$ g As.

9. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Odparowuje się 50 ml przesączu, pozostałego z oznaczenia zawartości siarczanów, do objętości 20 ml i sączy. Do przesączu dodaje się 5 kropli stęż. H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu po wyprażeniu może być najwyżej 1,0 mg.

b. Bezwodny $AlCl_3$

Własności

Bezbarwne, przezroczyste, heksagenalne tabliczki o gęstości 2,465 (17 °C). Na powietrzu dymią i chciwie chłoną wilgoć. Pod ciśn. (2,25 Atm) $AlCl_3$ topi się w temp. 192,6 °C. Sublimuje w temp. 180 °C. Stopiony $AlCl_3$ ma 2 razy większą objętość ($d^{200} = 1{,}31$). Z wodą reaguje b. gwałtownie z wydzieleniem ciepła. Rozp. w wielu rozpuszczalnikach org., np. w C_6H_6, nitrobenzenie, CCl_4 i $CHCl_3$.

Wymagania techniczne

	Merck	Baker	Rosin	WWT/POCh/Tow/23/63	B.D.H.
Gatunek	LAB	An. reag.		Cz.	(Cz.)
Zawartość $AlCl_3$ min., %	97	99,0		97,0	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) siarczany (SO_4)	0,05	0,002	0,005	0,05	0,01
2) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,001	0,002	0,003	
3) żelazo (Fe)	0,05	0,002	0,004	0,05	0,05
4) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)		0,10	0,20		

Otrzymywanie i oczyszczanie [1]

1) Szeroką rurę (25—40 mm) z trudno topliwego szkła osadza się w korku zamykającym słój o szerokiej szyjce. W korku jest jeszcze jeden otwór na rurkę odprowadzającą nieprzereagowane gazy do wyciągu. Do drugiego końca ustawionej poziomo rury dołącza się przewód doprowadzający suchy HCl. Rurę wstawia się do pieca elektrycznego tak, aby między gorącą strefą

[1] H. J. Becher, p. Brauer, t. I, str. 721; Kariakin i Angiełow, str. 27.

a odbieralnikiem odstęp nie przekraczał 8 cm. Korek zabezpiecza się płytką azbestową od strony pieca.

W rurze umieszcza się porcelanową łódkę z wiórami lub opiłkami Al. Po wyparciu powietrza przez suchy HCl ogrzewa się rurę powoli, aż zaczną się tworzyć białe dymy. Zwiększa się strumień HCl oraz ogrzewanie, aby zapobiec przedwczesnej kondensacji $AlCl_3$. Gdy Al przereaguje, chłodzi się rurę w strumieniu HCl.

2) Oczyszczanie $AlCl_3$. Handlowy produkt często zawiera Fe i tlen (na skutek hydrolizy). W celu oczyszczenia dodaje się wiórów Al w ilości 10% masy $AlCl_3$ i sublimuje z kolby zaopatrzonej w boczną rurkę, którą doprowadza się suchy HCl. Kolbę łączy się krótką, szeroką, zgiętą rurką z drugą kolbą służącą jako odbieralnik. Całość zamyka rurka z $CaCl_2$. Sublimuje się w powolnym strumieniu HCl. Z kolby, która była odbieralnikiem, sublimuje się $AlCl_3$ jeszcze raz w strumieniu N_2.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Siarczany. Ostrożnie rozpuszcza się 3 g $AlCl_3$ w 60 ml wody i roztwór powoli wlewa do 70 ml wody i 20 ml stęż. NH_4OH. Ogrzewa się prawie do zaniku zapachu NH_3, rozcieńcza do 150 ml i sączy. 50 ml przesączu odparowuje się do 10 ml, sączy (jeśli trzeba), dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Po upływie 20 min zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,05 mg SO_4^{2-}, 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

2. Metale ciężkie. Ostrożnie rozpuszcza się 2 g $AlCl_3$ w 40 ml wody. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Pozostałe 30 ml roztworu rozcieńcza się do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Po 10 min roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

3. Żelazo oraz metale alkaliczne i ziem alkalicznych. P. badanie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ z tym, że do badania bierze się 2 razy mniejsze próbki.

Glinowy siarczan

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Aluminium sulfuricum — Сернокислый алюминий, сульфат алюминия — Aluminium sulphate (sulfate) — Aluminiumsulfat

C. cz. 666,42

Własności

Białe, błyszczące kryształy, granulki lub proszek o gęstości 1,69 (17 °C). Ogrzewane tracąc wodę krystalizacyjną (w temp. $>$ 250 °C), stają się bezwodne. W temp. czerwonego żaru rozkładają się na Al_2O_3 i SO_3. W wodzie dobrze rozp., w alkoholu prawie nierozp. Z wodnych roztworów [1) 2)] podczas gotowania strąca się sól zasadowa.

[1)] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 188.
[2)] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 146.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-57/C-80086 Cz. d. a.	PN-57/C-80086 Cz.	GOST 3758-47 Cz. d. a.	GOST 3758-47 Cz.	B.D.H.[1] AnalaR	Baker An. reag.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0			97,0—100,5	99,0—102,0
pH 5-proc. roztworu					⩾2,2	3,0—4,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) wolny kwas (H_2SO_4)	wg przep.[2]					
2) substancje nierozp. w zakwaszonej H_2O	0,02	0,05	0,02	0,05		0,005
3) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,002	0,01	0,001	0,001
4) amon (NH_4)	0,005	0,02	0,005	0,02	0,025	
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
6) żelazo (Fe)	0,003	0,01	0,003	0,01	0,0025	0,001
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	0,4	0,25	0,5	0,05(Na) 0,01(K)	0,20
8) arsen (As)						0,00005

Otrzymywanie [3]

1) Do roztworu 189 g H_4SO_4 (1,84) w 140 ml wody stopniowo wsypuje się 100 g suchego $Al(OH)_3$. Reakcji zobojętniania towarzyszy wydzielanie się dużej ilości ciepła. Z roztworu po ochłodzeniu uzyskuje się ok. 425 g preparatu w postaci drobnych kryształów.

2) Duże kryształy uzyskuje się dodając do wrzącego roztworu 36 ml H_2SO_4 (1,84) w 340 ml wody ilość wodorotlenku glinowego potrzebną do zobojętnienia (próba z $Na_2S_2O_3$: 3 ml roztworu nie powinny zmętnieć w ciągu 2 min po dodaniu 0,5 ml 1 n $Na_2S_2O_3$). Roztwór sączy się i odparowuje do gęstości 1,38. Po oziębieniu odsącza się wydzielone kryształy.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Postępuje się tak samo jak w przypadku ałunu glinowo-potasowego z tym, że bierze się 1,5 g preparatu do oznaczania. 1 ml 0,1 m EDTA = 0,03152 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$.

2. Roztwór. 500 ml roztworu zawierającego 50 g preparatu powinno być najwyżej lekko mętne.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Po upływie 5 min nie powinno być opalescencji.

4. Żelazo. Rozpuszcza się 0,4 g preparatu w 10 ml wody i postępuje dalej jak przy badaniu siarczanu glinowo-potasowego.

5. Metale ciężkie. Oznaczanie jak w przypadku siarczanu glinowo-potasowego z tym, że bierze się 4 g preparatu.

6. Amon. Bierze się 1 g preparatu i postępuje dalej tak samo, jak w przypadku siarczanu glinowo-potasowego.

7. Sód i potas oznacza się fotometrem płomieniowym.

---

[1] Dla $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$.

[2] 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody i dodaje 5 ml 0,1 m $Na_2S_2O_3$. Opalescencja obserwowana po 5 min nie powinna być intensywniejsza niż w roztworze przyrządzonym równocześnie i zawierającym w tej samej objętości 0,5 ml HNO_3 (1,15), 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 0,035 mg Cl^- (dla gatunku cz. d. a.) lub 0,05 mg Cl^- (dla gatunku cz.).

[3] Kariakin i Angiełow, str. 25.

Glinowy tlenek

Al_2O_3

Aluminium oxydatum — Окись алюминия, глинозем — Alumina, aluminium oxide — Aluminiumoxyd, Tonerde

C. cz. 101,96

Własności

Biały, bezpostaciowy lub krystaliczny proszek o gęstości zależnej od temperatury prażenia (od 3,7—4,1). Istnieje w kilku odmianach. Odmiana α (korund) topi się w temp. 2050 °C, a jej $d^{25} = 3{,}965$.

Al_2O_3 w wodzie nie rozpuszcza się. Prażony w stosunkowo niskiej temperaturze chciwie chłonie wilgoć i nieco rozpuszcza się w rozc. kwasach, lepiej w stężonych. Silnie wyprażony jest nierozp. w kwasach. Do roztworu można przeprowadzić przez stapianie z KOH lub $KHSO_4$.

Wymagania techniczne [1]

Gatunek	TY MXII-2063-49 Cz. d. a.	TY MXII-2063-49 Cz.	B.D.H. AnalaR	Baker An. reag.
Zawartość Al_2O_3 min., %	98,5	96,0		98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) straty prażenia	1,0	2,0	1,0	1,0
2) chlorki (Cl)	0,05	0,1	0,005	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,2	0,5	0,01	0,005
4) krzemiany (SiO_2)	0,1	0,25		
5) metale ciężkie (Pb)				0,001
6) żelazo (Fe)	0,05	0,15	0,01	0,005
7) metale alkaliczne (Na_2O)	0,1	0,2		

Otrzymywanie [2]

1) Przez prażenie $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Sól tę najpierw odwadnia się przez ogrzewanie w porcelanowej parownicy do temp. 100—200 °C, a następnie praży najpierw w temp. 800 °C, a w końcu przez 4 godz w temp. 1250—1300 °C. Uzyskuje się preparat cz. d. a. Jeśli praży się w niższej temperaturze, preparat zawiera SO_4^{2-}.

2) Przez prażenie $Al(OH)_3$ w ciągu 3 godz do temp. 850—900 °C (lub wyższej).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Straty prażenia. 1 g Al_2O_3 praży się w temp. 1100 °C. Strata masy nie powinna przekraczać 10 mg.

2. Chlorki. 2 g Al_2O_3 gotuje się z 50 ml wody i 1 ml 5 n HNO_3, chłodzi, sączy i do przesączu dodaje 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w próbie kontrolnej, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

[1] Wymagania dotyczące ziarnistości i przydatności „Al_2O_3 do chromatografii" podano w TWT/FOCH/Odcz/62/59. Otrzymywanie takiego Al_2O_3 i jego badanie p. Supniewski, str. 576.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 23.

3. Siarczany. 1 g Al_2O_3 gotuje się z 50 ml wody i 1 ml 5 n HCl, chłodzi, sączy i do przesączu dodaje 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 1 godz nie powinno się zaobserwować ani zmętnienia, ani osadu.

4. Żelazo. 0,1 g Al_2O_3 gotuje się z 10 ml wody i 1 ml 5 n HCl i sączy. Do przesączu dodaje się 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza i postępuje dalej jak w przypadku badania glinu.

Glinowy wodorotlenek

$Al(OH)_3$

Aluminium hydroxydatum — Гидроокись алюминия, гидрат окиси алюминия — Aluminium hydroxide, hydrated alumina — Aluminiumhydroxid, Tonerdehydrat

C. cz. 78,00

Własności

Istnieje w kilku odmianach. α-$Al(OH)_3$ jest białym, krystalicznym proszkiem o gęstości 2,424 (20 °C). Ogrzany do temp. 180—200 °C przechodzi w AlO(OH). Silnie prażony traci wodę i tworzy Al_2O_3.

W wodzie jest prawie zupełnie nierozp. ($I_r = 1{,}1 \cdot 10^{-15}$ w temp. 18 °C). Świeżo strącony rozpuszcza się łatwo w kwasach i w zasadach, ma więc własności amfoteryczne. Długo jednak przechowywany pod wodą lub ogrzany w czasie suszenia powyżej temp. 130 °C traci tę zdolność.

Wymagania techniczne

	TY MXII-2661-51[1]		B. D. H.	Baker	TWT/POCh/Wyr/19/62[2]
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	An. reag.	Cz.
Straty przy prażeniu maks., %	33	36,5	33—38		33,0
Największe ilości zanieczyszczeń, %:					
1) azotany (NO_3)					0,002
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,002	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,05	0,005	0,025
4) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,01	0,005	0,01
5) metale ciężkie (Pb)				0,005	0,002
6) kw. krzemowy (SiO_2)	0,05	0,25			
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	1,0		0,25	0,3
8) sód (Na)			0,3		
9) substancje rozp. w H_2O					0,25

Otrzymywanie [1]

1) 100 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (techn.) rozpuszcza się w 150 ml wody, sączy, ogrzewa do temp. 75—80 °C i cienką strugą wlewa do gorącego roztworu

[1] Kariakin i Angiełow, str. 21.

[2] W normie WWT/POCh/Tow/59/63 zmniejszono zawartość SO_4^{2-} do 0,002% i nie określono zawartości Pb^{2+}. Inne wymagania bez zmian.

65 g NaOH w 150 ml wody. Otrzymany roztwór utrzymuje się przez 20 do 30 min w temp. 70—80 °C, a następnie sączy przez podwójny sączek składany (fałdowany), dopóki przesącz nie będzie przezroczysty. Osad na sączku przemywa się gorącą wodą (30—50 ml).

Przesącz znowu ogrzewa się do temp. 80—85 °C i dodaje do niego przesączony roztwór 32—35 g $(NH_4)_2CO_3$ (cz.) w 120 ml wody, który uprzednio nasyca się przez 0,5 godz CO_2. Węglan wlewa się początkowo dość szybko cienkim strumieniem, a pod koniec strącania małymi porcjami, mieszając. Strącenie powinno być możliwie całkowite, ale należy unikać nadmiaru $(NH_4)_2CO_3$. Mieszaninę ogrzewa się jeszcze przez 20 min do temp. 80—85 °C, a gdy osad opadnie, zlewa się ciecz znad osadu, osad odsącza, przemywa 3 razy przez dekantację, znowu odsącza i 8—10 razy przemywa gorącą wodą, dopóki nie usunie się jonów SO_4. Otrzymaną pastę $Al(OH)_3$ można wykorzystać do otrzymania różnych soli glinowych. W celu otrzymania suchego $Al(OH)_3$ pastę suszy się w temperaturze nie przekraczającej 110 °C.

Uzyskuje się ok. 18 g preparatu o czystości odczynnika.

2) Preparat można otrzymać z metalicznego glinu. 65 g NaOH (cz.) rozpuszcza się w 500 ml wody i stopniowo, porcjami, dodaje 50 g glinu w postaci wiórów. Glin rozpuszcza się z wydzieleniem H_2 (*wyciąg, okulary!*), ciecz pryska i silnie się rozgrzewa. Po rozpuszczeniu się glinu, ciecz rozcieńcza się do 2 l i mieszając, stopniowo dodaje się HNO_3 (1,185) dopóty, dopóki nie zobojętni się cieczy (próba z czerwienią metylową). Zużywa się ok. 275 ml HNO_3. Osad oczyszcza się przez przemywanie, tak samo jak w metodzie 1 [1].

Badanie czystości [2]

[1]) Otrzymywanie krystalicznego $Al(OH)_3$ p. H. J. Becher, p. Brauer, t. I, str. 728.
[2]) Badanie $Al(OH)_3$ do celów leczniczych p. Farmakopea Polska III.

Hydrazyna

N_2H_4

Hydrazinum — Гидразин, диамид — Hydrazine — Hydrazin

C. cz. 32,045

Własności

Bezbarwna, oleista ciecz, silnie dymiąca na powietrzu, o gęstości 1,011 (15 °C), tt. 1,8 °C, tw. 113,5 °C. Pali się płomieniem fioletowym. Temp. zapłonu 52 °C. Pary jej zmieszane z powietrzem eksplodują. W zatopionych naczyniach może być przechowywana w chłodzie i ciemności latami. Ogrzana powyżej temp. 350 °C rozkłada się na N_2 i NH_3.

Odznacza się ostrym zapachem, przypominającym zapach NH_3. Jest silnie *trująca* i powoduje przewlekłe podrażnienie oczu.

Jest słabą zasadą ($K_1 = 3 \cdot 10^{-6}$). Z kwasami tworzy sole. Ma własności silnie redukujące. Miesza się z wodą i alkoholami (metylowym, etylowym, propylowym itd.). Z wodą tworzy azeotrop (68,5%) wrzący w temp. 120,3 °C.

Poniżej podano gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [1].

%wag.	d^{15}	%wag.	d^{15}	%wag.	d^{15}	%wag.	d^{15}
1	1,0002	14	1,0143	40	1,038	75	1,043
2	1,0013	16	1,0164	45	1,042	80	1,040
4	1,0034	18	1,0186	50	1,044	85	1,036
6	1,0056	22	1,0228	55	1,046	90	1,030
8	1,0077	26	1,0267	60	1,047	95	1,022
10	1,0099	30	1,0305	65	1,047	100	1,011
12	1,0121	35	1,035	70	1,046		

Wymagania techniczne

	WWT (1962)
Gatunek	Cz.
Zawartość N_2H_4 min., %	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) chlorki (Cl)	0,002
2) metale ciężkie (Pb)	0,0008
3) żelazo (Fe)	0,0004
4) siarczany (SO_4)	0,002
5) pozostałości po prażeniu	0,008

[1] D'Ans i Lax, str. 791.

Otrzymywanie

1) W chłodzonej lodem kolbie [1], zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 100 g BaO i porcjami po 5 g dodaje 100 g $N_2H_4 \cdot H_2O$. Mieszaninę gotuje się w strumieniu N_2 i pozostawia na noc. Otrzymaną ciecz zlewa się i destyluje w próżni pod ciśn. 50—80 mm Hg w aparaturze zaopatrzonej w szlify (gdyż N_2H_4 niszczy korek, kauczuk i inne substancje org.). Otrzymuje się 93-proc. N_2H_4, na którą ponownie działa się BaO, gotuje i destyluje. Destylat z drugiej destylacji oziębia się do temp. 0 °C i zlewa ciecz znad kryształów. Kryształy stanowią 99,7-proc. N_2H_4.

2) 100 g $N_2H_4 \cdot H_2O$ i 100 g NaOH ogrzewa się [2] do temp. 112—113 °C w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, w atmosferze N_2 dopóty, dopóki NaOH nie rozpuści się. Następnie zamiast chłodnicy zwrotnej stosuje się chłodnicę zwykłą i destyluje N_2H_4 (w atmosferze N_2), podwyższając temp. do 150 °C. Uzyskuje się 55 g N_2H_4.

3) Hydrazynę można także otrzymać z jej soli. Jeżeli stosuje się np. $N_2H_4 \cdot 2HCl$, to sól tę najpierw suszy się w strumieniu suchego powietrza w temp. 120—150 °C, a następnie w temp. 190 °C ogrzewa się przez 2—3 godz w próżni wytwarzanej przez pompkę wodną. Uzyskuje się $N_2H_4 \cdot HCl$. Oczywiście, jeżeli stosuje się tę sól, to podane czynności wstępne są zbędne.

$N_2H_4 \cdot HCl$ ogrzewa się do temp. 160 °C i przepuszcza strumień suchego NH_3. Tworzy się NH_4Cl i N_2H_4, która zbiera się w naczyńku kondensacyjnym. W ciągu 20—30 godz uzyskuje się ok. 125 ml N_2H_4 (z 500 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$), którą następnie ogrzewa się w kolbie z chłodnicą zwrotną w strumieniu H_2 do temp. 100 °C. W ten sposób usuwa się nadmiar NH_3. Uzyskuje się 100-proc. N_2H_4 [3].

Hydrazyny dwuchlorowodorek

$N_2H_4 \cdot 2HCl$

(Dwuchlorek hydrazyny lub hydrazonowy)

Hydrazinum hydrochloricum — Солянокислый гидразин — Hydrazine dihydrochloride — Hydrazindichlorid

C. cz. 104,97

Własności

Duże, oktaedryczne kryształy lub biały proszek krystaliczny o gęstości 1,42 (20 °C) i tt. 198 °C (z wydzieleniem HCl). Powyżej temp. 200 °C rozkłada się na NH_4Cl, HCl i N_2. W wodzie dobrze rozpuszcza się, w gorącym, bezw. alkoholu jest prawie nierozp. Roztwór nasycony w temp. 23 °C zawiera 27,2% $N_2H_6Cl_2$. Gęstość roztworów wodnych podano w Poradniku str. 146.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 126.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 127.
[3] Opis odpowiedniej aparatury zaopatrzonej w szlify oraz wykaz literatury podaje P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 422.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 5856-51[1]		B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość $N_2H_6Cl_2$ min., %	99	98	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozpuszczalne w H_2O	0,005	0,01	
2) wolny HCl	1,39	2,08	
3) pozostałość po prażeniu	0,05	0,1	0,05
4) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,01
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	

Otrzymywanie

1) Do wrzącego roztworu[2] 50 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (cz. d. a.) w 150 ml wody stopniowo wlewa się, mieszając, gorący roztwór 93,9 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.) w 150 ml wody. Mieszaninę, zawierającą osad $BaSO_4$, gotuje się przez kilka minut i pozostawia w ciepłym miejscu, aż ciecz będzie przezroczysta. Sprawdza się, czy strącenie było całkowite. Jeśli okaże się, że dodano za mało $BaCl_2$, wówczas ogrzewa się ciecz znowu do wrzenia i po kropli dodaje roztworu $BaCl_2$, dopóki nie przestanie strącać się osad. Gdyby zaś w roztworze był nadmiar jonów Ba, dodaje się kilka kropli rozc. H_2SO_4. Roztwór sączy się, osad $BaSO_4$ przemywa wodą i przesącz wraz z wodą z przemywania osadu odparowuje na łaźni wodnej do początku krystalizacji. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy $N_2H_6Cl_2$ odsącza się i suszy w eksykatorze. Z ługu pokrystalicznego można uzyskać jeszcze pewną ilość kryształów. Uzyskany preparat jest cz. d. a.

2) Do 160 ml wodzianu hydrazyny (cz.) stopniowo wlewa się[3] kw. solny (1,19; cz.), równocześnie mieszając i chłodząc, aby temperatura nie przekroczyła 60 °C. Należy wlać ok. 320 ml kwasu, zanim odczyn roztworu będzie kwaśny (względem czerwieni Kongo). Następnie do roztworu wlewa się taką samą objętość HCl i roztwór pozostawia na 8 godz w temp. 20 °C. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa 3 razy zimną wodą (po 50 ml) i suszy w temperaturze nie przekraczającej 40 °C. Uzyskuje się 180 g preparatu cz. d. a. (52%).

Hydrazyny siarczan

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

(Siarczan hydrazonowy)

Hydrazinum sulfuricum — Сернокислый гидразин, гидразинсульфам — Hydrazine sulphate (sulfate) — Hydrazinsulfat

C. cz. 130,12

Własności

Bezbarwne, o szklistym połysku tabliczki lub pryzmaty o gęstości 1,378 tt. 254 °C (z rozkładem). W zimnej wodzie mało rozp. (ok. 3 g w 100 g

[1] Identyczne są wymagania wg WWT (1962), nie podano tylko zawartości $N_2H_4 \cdot 2$ HCl.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 130.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 131.

wody w temp. 20 °C), lepiej w gorącej (ok. 15 g w 100 g wody w temp. 80 °C). W alkoholu nie są rozp.

Wymagania techniczne

	ZN-57/MPCh/F-728		GOST 5841-51		B. D. H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $N_2H_6SO_4$ min., %	99,0	98,0	98,5	98	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005		
2) substancje nielotne	0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,05
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,005	0,0005
4) wolny H_2SO_4			1,88	2,26		
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,0025	0,001	0,0025	0,004	0,0002
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,002	0,0005

Otrzymywanie

1) Z mocznika [1]. Najpierw przyrządza się roztwór NaClO. W tym celu rozpuszcza się 100 g NaOH (cz.) w 200 ml wody, do oziębionego roztworu dodaje 200 g tłuczonego lodu i wprowadza gazowy Cl_2 (*wyciąg!*) dopóty, dopóki przyrost masy roztworu nie wyniesie 70 g. Temperatura cieczy w czasie przepuszczania Cl_2 nie powinna przekroczyć +5 °C, gdyż będzie tworzyć się $NaClO_3$.

Do zlewki ze stali nierdzewnej, zaopatrzonej w mieszadło i termometr, wlewa się 60 ml roztworu NaOH (1,37—1,38), oziębia mieszaniną soli i lodu, uruchamia mieszadło, dodaje katalizator (stęż. roztwór 0,3 g $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ lub 0,1 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), w temp. 0 °C dodaje 15 g technicznego mocznika (licząc jako 100%), obniża temperaturę do —5 lub —7 °C i powoli przez wkraplacz wlewa 125 ml otrzymanego powyżej, przesączonego i oziębionego od —3 do —5 °C roztworu NaClO. W czasie dodawania NaClO temperatura nie powinna przekroczyć 10 °C. Po wlaniu roztworu NaClO miesza się jeszcze przez 10 min, podgrzewa powoli (z szybkością taką, aby temperatura wzrastała 2 °C na minutę) do temp. 63—65 °C, a następnie oziębia do temp. pokojowej. Otrzymano hydrazynę zgodnie z reakcją: $NH_2CONH_2 + NaClO + NaOH = N_2H_4 + NaCl + NaHCO_3$. Dalsze postępowanie zależy od tego, jakiej czystości ma być preparat.

a) W celu otrzymania techn. preparatu do 140 ml 50-proc. H_2SO_4 (cz.) w porcelanowej zlewce przy stałym mieszaniu dodaje się z wkraplacza otrzymany roztwór hydrazyny, zwracając przy tym uwagę, aby temperatura nie przekroczyła 40—50 °C. Chłodzi się do temp. 22—25 °C (*nie wyżej!*), odsącza kryształy $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, przemywa 3 razy wodą porcjami po 10 ml i suszy na papierze pergaminowym w temp. 50—70 °C. Uzyskuje się ok. 20 g preparatu (wydajność 60—70%).

b) W celu otrzymania preparatu cz. d. a. do roztworu hydrazyny dodaje się 20 g czystego, przedestylowanego acetonu, wytrząsa przez 20—30 min i destyluje, zbierając frakcję wrzącą w granicach temp. 93—107 °C. Jest to hydrazon propanonu (acetonu) $(CH_3)_2C = NNH_2$. Do destylatu dodaje się 84 g

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 129.

30-proc. H_2SO_4 (cz. d. a.), roztwór odparowuje na łaźni wodnej dopóty, dopóki objętość jego nie zmniejszy się do 60 ml, chłodzi, odsącza się kryształy $N_2H_6SO_4$, przemywa i suszy (jak podano w pkcie a). Uzyskuje się ok. 15 g preparatu (ok. 50%).

2) Z wodzianu (hydratu) hydrazyny [1]. Rozpuszcza się 145 ml H_2SO_4 (1,84; ch. cz.) w 500 ml wody, roztwór oziębia do temp. 20—25 °C i mieszając stopniowo wlewa do niego 125 ml $N_2H_4 \cdot H_2O$ (cz.), zwracając przy tym uwagę, aby temperatura nie przekroczyła 60 °C. Masę miesza się przez godzinę, chłodzi, odsącza kryształy $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, przemywa wodą i suszy (jak podano w pkcie 1a). Uzyskuje się 250 g preparatu (77%).

3) Z amoniaku [2]. W litrowej kolbie stożkowej umieszcza się 200 ml 20-proc. amoniaku, 5 ml 1-proc. roztworu kleju (kostnego), a następnie 100 ml 1 n NaClO. Mieszaninę szybko ogrzewa się do wrzenia i gotuje przez pół godziny, tak że nadmiar NH_3 ulatnia się, a objętość cieczy zmniejsza do połowy. Roztwór szybko oziębia się i lekko ciepły zobojętnia H_2SO_4 do pH 7—8, pozostawia na pewien czas, aż wydzieli się szary osad kleju. Sączy się i przesącz silnie zakwasza H_2SO_4. Następnego dnia odsącza się kryształy $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Są dość czyste, lecz można je przekrystalizować z wrzącej wody.

4) Odzyskiwanie resztek hydrazyny [3]. Resztki zawierające 25 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ rozpuszcza się w 5 l wody, roztwór dokładnie alkalizuje NaOH wobec oranżu metylowego, dodaje 41 g $C_6H_5 \cdot CHO$ i dobrze wstrząsa. Mleczną zawiesinę pozostawia się przez noc, następnego dnia żółty osad odsącza się, przemywa dobrze wodą i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 39 g benzylidenoazyny (benzaloazyny) $C_6H_5CH{=}N{-}N{=}CHC_6H_5$ (98%) o tt. 93 °C po przekrystalizowaniu z alkoholu.

Do 104 g benzylidenoazyny w 400 ml wody dodaje się 60 ml H_2SO_4 (1,84). Zawiesinę poddaje się destylacji z parą wodną, aż w destylacie nie będzie już benzaldehydu. Roztwór oziębia się mieszaniną lodu i soli. Uzyskuje się 60 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (92%).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $N_2H_6SO_4$.

a) Acydymetrycznie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i miareczkuje 1 n KOH w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n KOH = 0,13012 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

b) Jodometrycznie. 1 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 g $NaHCO_3$, skrobię i miareczkuje 0,1 n J_2. 1 ml 0,1 n J_2 = 0,003253 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

2. Substancje nielotne. 20 g preparatu ogrzewa się na łaźni piaskowej i osad praży. Powinno go być maks. 10 mg. Służy do próby 4 i 5.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

4. Metale ciężkie. Osad z próby 2 odparowuje się najpierw z 1 ml 30-proc. H_2O_2, a potem z 1 ml HNO_3 (1,30), rozpuszcza w 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 15 ml wody i jeśli trzeba, sączy. Zobojętnia się i rozcieńcza do 20 ml (roztwór R). Do 10 ml roztworu R dodaje się 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w 10 ml wody zawierającej $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} po dodaniu CH_3COOH i H_2S.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 129.

[2]) P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 421; L. F. Audrieth i T. T. Nickles, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 90.

[3]) L. F. Audrieth i T. T. Nickles, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 92.

5. *Żelazo.* 2,5 ml roztworu R (próba 4) rozcieńcza się do 15 ml i dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

Hydrazyny wodzian (hydrat)

$N_2H_4 \cdot H_2O$

Hydrazinum hydricum — Гидразин гидрат — Hydrazine hydrate — Hydrazinhydrat

C. cz. 50,06

Własności

Ciecz mało ruchliwa, silnie załamująca światło i dymiąca na powietrzu. Posiada charakterystyczny zapach nie przypominający NH_3 (w odróżnieniu od N_2H_4). Gęstość 1,03 (21 °C), tt. —51,7 lub —65 °C (dwa autektyki). Wrze w temp. 118,5 °C (739,5 mm Hg). Jej pary zmieszane z powietrzem *eksplodują.* Na gorąco działa niszcząco na szkło, a także korek i kauczuk. Miesza się z wodą i alkoholem. Nie rozpuszcza się w eterze, $CHCl_3$ i C_6H_6. Higroskopijna. Z powietrza pochłania CO_2. Silny reduktor. Działa drażniąco na skórę, oczy i przewód oddechowy.

Wymagania techniczne

	WWT(1962)[1]		GOST 5832-51		B.D.H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość $N_2H_4 \cdot H_2O$ min., %	39,5	39,5	99,5	99,0	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nielotne	0,005	0,02	0,005	0,02	
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	
3) siarczany (SO_4)	0,001	0,005	0,001	0,005	0,01
4) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,0005	0,002	
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0001	0,0005	

Otrzymywanie [2]

Do litrowej zlewki porcelanowej zawierającej 170 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ dodaje się 400 ml alkoholu, a następnie stale mieszając wlewa się powoli, w ciągu 15 min, 90 ml 30—35-proc. NaOH. Roztwór miesza się jeszcze przez 1,5—2 godz, i odsącza osad Na_2SO_4. Roztwór (ok. 570 ml) przelewa się do pireksowej kolby i oddestylowuje alkohol (ok. 350 ml), ogrzewając na łaźni olejowej najwyżej do temp. 100 °C.

Po ochłodzeniu przelewa się resztę cieczy do srebrnej lub miedzianej kolby zawierającej 300 g stałego NaOH, dołącza srebrną nasadkę i chłodnicę,

[1]) Dla roztworu 40-proc.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 128 (metoda IREA); P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 421.

po czym destyluje w strumieniu N_2, zbierając destylat do oparafinowanych butelek. W temp. 70—100 °C destyluje niskoprocentowy roztwór hydrazyny. W temp. 111—115 °C destyluje 35—38 g roztworu N_2H_4 w $N_2H_4 \cdot H_2O$, czyli jest to $N_2H_4 \cdot H_2O$ z nadmiarem N_2H_4. Oznacza się zawartość N_2H_4 w tej frakcji i dodaje potrzebną ilość wody dla otrzymania 100% preparatu $N_2H_4 \cdot H_2O$. Uzyskuje się 37—40 g preparatu cz. d. a. (60%).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $N_2H_4 \cdot H_2O$. 2,5 g preparatu odważa się w kolbie miarowej z 20 ml wody i rozcieńcza do 200 ml.

a) Acydymetrycznie. 50 ml roztworu miareczkuje się 1 n HCl w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n HCl = 0,05006 g $N_2H_4 \cdot H_2O$.

b) Jodometrycznie. 20 ml roztworu rozcieńcza się do 200 ml. Do 20 ml dodaje się 1 g $NaHCO_3$, 50 ml wody i 50 ml 0,1 n J_2. Po upływie 5 min dodaje się 10 ml 25-proc. HCl i niezużyty J_2 miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi. 1 ml 0,1 n J_2 = 0,0012515 g $N_2H_4 \cdot H_2O$.

2. Substancje nierozp. 1 g preparatu powinien się rozpuścić w 10 ml wody i utworzyć klarowny, bezbarwny roztwór.

3. Substancje nielotne. Z 2 g preparatu po wyprażeniu powinno pozostać mniej niż 1 mg osadu.

4. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 5 ml 9-proc. HNO_3. Po dodaniu 0,1 n $AgNO_3$ roztwór może wykazywać najwyżej opalizujące zmętnienie.

5. Siarczany. Gdy roztwór 1 g preparatu w 10 ml wody zobojętni się 25-proc. HCl i doda jeszcze 0,5 ml HCl oraz 5-proc. $BaCl_2$, nie powinno być zmętnienia.

6. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, zobojętnia HCl, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Roztwór nie powinien ściemnieć, a po dodaniu NH_4OH (w nadmiarze) powinien mieć najwyżej słabozielone zabarwienie.

Hydroksyloaminy chlorowodorek

$NH_2OH \cdot HCl$ lub $(NH_3OH)Cl$

(Chlorek hydroksyloamonowy)

Hydroxylaminum hydrochloricum — Солянокислый гидроксиламин — Hydroxylamine hydrochloride, hydroxy-ammonium chloride — Hydroxylammoniumchlorid

C. cz. 69,49

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości[1] 1,676 (17 °C), topniejące w temp. ok. 151 °C z rozkładem na NH_4Cl, H_2O, HCl i N_2O. W wodzie dobrze rozp.: w 100 g wody w temp. 17 °C rozpuszcza się 83,6 g soli. Znacznie gorzej rozpuszcza się w alkoholu, a w eterze są prawie nierozp. Silny reduktor.

[1]) Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 146.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-55/C-80554[1]		GOST 5456-51[2]		B. D. H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość NH_3OHCl min., %	97,0	96,0	98,5	96	98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,005	0,002	0,005		
2) substancje nielotne (siarczany)	0,03	0,05	0,01	0,05	0,02	0,005
3) substancje nierozp. w alkoholu					brak	
4) wolny kwas (HCl)	0,5	0,5	wg przep.[3]		wg przep.	
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,005	0,002
6) amon (NH_4Cl)	0,3	1,0	0,3	1,0	brak reakcji	0,1
7) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005	0,0005	0,001	0,002	0,002
8) żelazo (Fe)	0,0015	0,003	0,0003	0,0007	0,001	0,0005
9) arsen (As)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001		0,001

Otrzymywanie

1) W naczyniu emaliowanym[4], o poj. 10—12 l, umieszcza się 345 g technicznego $NaNO_2$ (w przeliczeniu na substancję 100-proc.), 5 kg lodu, energicznie miesza i szybko wlewa 2,17 l 36-proc. $NaHSO_3$, zwracając przy tym uwagę, aby temperatura nie przekroczyła 2 °C. Zachodzi reakcja $NaNO_2 + 2\,NaHSO_3 \longrightarrow NaON(SO_3Na)_2 + H_2O$. Roztwór zakwasza się w temperaturze nie wyższej niż 0 °C 32-proc. H_2SO_4 (technicznym) do odczynu słabo kwaśnego (wobec czerwieni Kongo). Potrzeba do tego 620—625 ml kwasu. Uzyskuje się $HON(SO_3Na)_2$. Jego roztwór ogrzewa się do wrzenia w celu przyspieszenia hydrolizy, chłodzi do temp. 30 °C, przelewa do pireksowej kolby o pojemności 10 l, dodaje 425 ml czystego acetonu i pozostawia na 3 godz. Wlewa się 800—825 ml 36-proc. NaOH (techn.) do odczynu słabo zasadowego (wg lakmusu), ogrzewa do wrzenia i oddestylowuje się ok. 3 l destylatu, zawierającego oksym acetonu, powstałego w wyniku reakcji

$$2\,HON(SO_3Na)_2 + 4\,H_2O \longrightarrow (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2\,NaHSO_4$$

$$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\,(CH_3)_2CO + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,(CH_3)_2C{=}NOH + Na_2SO_4 + 4\,H_2O$$

Koniec destylacji określa się na podstawie wyniku następującej próby: 5 ml destylatu wytrząsa się z 2 ml eteru, oddziela warstwę eterową i odparowuje na szkiełku zegarkowym: nie powinny się tworzyć kryształki oksymu.

Do destylatu dodaje się 900 ml HCl (ch. cz.; 1,185), gotuje przez 1 godz z użyciem chłodnicy zwrotnej i oddestylowuje aceton, zbierając ok. 1 l destylatu. Do pozostałego roztworu dodaje się 10—15 g węgla aktywowanego, gotuje przez 10 min, sączy i przesącz odparowuje prawie do sucha, do uzyska-

[1]) Projekt nowelizacji tej normy jest zgodny z GOST 5456-51 z tym, że zawartość wolnego kwasu HCl pozostaje bez zmiany.

[2]) Ze zmianami z XII. 1954.

[3]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 0,7 ml 0,01-proc. błękitu bromotymolowego i 1,5 ml 0,1n NaOH. Zabarwienie nie może być bardziej żółte niż w 50 ml roztworu buforowego (96,5 ml 0,05 m kw. bursztynowego i 3,5 ml 0,05 m boraksu) po dodaniu 0,6 ml wskaźnika.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 133. Otrzymywanie czystej NH_2OH, np. Ch. D. Hurd, p. Inorganic Syntheses, t. 1, str. 87.

nia rozsypujących się kryształów. Po ochłodzeniu odsącza się resztki ługu pokrystalicznego, kryształy dobrze wyciska, przemywa 50 ml alkoholu i suszy w temp. 40—45 °C. Uzyskuje się 230—240 g preparatu cz. d. a. (65—70%).

2) Preparat można też uzyskać [1] przez elektrolityczną redukcję HNO_3. Elektrolizę przeprowadza się w naczyniu ołowianym, którego ściany wewnętrzne dokładnie oczyszcza się i amalgamuje roztworem $Hg(NO_3)_2$. Do tego naczynia wstawia się gliniany, porowaty cylinder, w którym jako anodę umieszcza się ołowianą wężownicę. Do przestrzeni anodowej wlewa się 50-proc. H_2SO_4, a gdy ściany cylindra nasiąkną cieczą, wlewa się ten kwas również do przestrzeni katodowej (katodą jest sam elektrolizer). Przepuszcza się prąd o natężeniu 25 A i powoli w ciągu 2 godz wkrapla 20 g stęż. HNO_3 rozcieńczonego 30 ml wody, używając wkraplacza z rurką wyciągniętą w kapilarę. W czasie elektrolizy temperatura nie może przekroczyć 15 °C. Elektrolizer chłodzi się więc lodem. Po upływie 45 min, gdy w przestrzeni katodowej już prawie nie można wykryć HNO_3 (próba z $FeSO_4$ i stęż. H_2SO_4), usuwa się ciecz z części katodowej, rozcieńcza taką samą objętością wody i dodaje obliczoną ilość gorącego roztworu $BaCl_2$. Osad odsącza się, przemywa i przesącz odparowuje w próżni do sucha. Do osadu dodaje się wodę w ilości połowy jego masy i sól przekrystalizowuje.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $NH_2OH \cdot HCl$. 0,3 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Do 25 ml roztworu dodaje się 50 ml 1/60 m $KBrO_3$ i 40 ml 5 n HCl, pozostawia na 1 godz, dodaje 3 g KJ i wydzielony J_2 miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi. 1 ml 1/60 m $KBrO_3 = 0{,}001158$ g $NH_2OH \cdot HCl$.

2. Roztwór wodny. 10 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Roztwór alkoholowy. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml bezw. alkoholu. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

4. Wolny kwas. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml 90-proc. alkoholu (skażonego metanolem), dodaje 3 krople wskaźnika (0,2 g żółcieni dwumetylowej [2] rozpuszcza się w 100 ml 20-proc. alkoholu) i miareczkuje 1 n NaOH do pojawienia się żółtego zabarwienia. Potrzeba maks. 0,2 ml 1 n NaOH.

5. Substancje nielotne. 5 g preparatu zwilża się H_2SO_4 i słabo praży. Osadu może być maks. 1 mg.

6. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje po 1 ml 5 n HCl i 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

7. Żelazo. 1 g preparatu i 0,1 g bezw. Na_2CO_3 ogrzewa się dopóty, dopóki $NH_2OH \cdot HCl$ nie ulotni się, praży się do zniknięcia białych dymów, osad odparowuje z 1 ml HCl do sucha, rozpuszcza ogrzewając z 1 ml 5 n HCl i 10 ml wody, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej, jak przy badaniu Al (str. 310 zaczynając od słowa „i miesza").

8. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Ściemnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej z 0,02 mg Pb^{2+} i 0,01 mg Fe^{3+}.

9. Amon. Do 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 5 ml 5 n NaOH i zagotowuje. Nie powinno się wyczuć zapachu NH_3.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 447.
[2] p-Dwumetyloaminoazobenzen.

Hydroksyloaminy siarczan

$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$

(Siarczan hydroksyloamonowy)

Hydroxylaminum sulfuricum — Сернокислый гидроксиламин — Hydroxylamine (hydroxy-ammonium) sulphate (sulfate) — Hydroxylammoniumsulfat

C. cz. 164,14

Własności

Bezbarwna, krystaliczna substancja topniejąca w temp. ok. 163 °C z rozkładem na $(NH_4)_2SO_4$, SO_2, N_2O i H_2O. W 100 g wody rozpuszcza się 49 g w temp. 0 °C, a ok. 217 g w temp. 90 °C. W alkoholu i eterze prawie nie rozpuszcza się. Jest silnym reduktorem.

Wymagania techniczne

	ZN-56/MPCh/F-590		GOST 7298-54		B.D.H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ min., %	98,0	96,0	97	96	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,005	
2) substancje nielotne (siarczany)	0,03	0,05	0,01	0,05	0,1
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,001	0,002	0,005
4) sole amonowe $((NH_4)_2SO_4)$	0,3	1,0	0,3	0,8	
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0003	0,0005	
6) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0002	0,0015	
7) arsen (As)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	

Otrzymywanie [1]

Preparat otrzymuje się wg tej samej metody, którą zastosowano do otrzymywania $NH_2OH \cdot HCl$ (metoda 1), tylko że do destylatu, zawierającego oksym acetonu, dodaje się nie HCl, lecz 200 g H_2SO_4 (cz.; w przeliczeniu na kwas 100-proc.). Roztwór gotuje się przez 1 godz przy użyciu chłodnicy zwrotnej i oddestylowuje się aceton, zbierając ok. 1 l destylatu. Do pozostałego roztworu dodaje się 10 g węgla aktywowanego, gotuje przez 10 min, sączy i przesącz odparowuje do utworzenia się warstewki kryształów. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, przemywa je 50 ml alkoholu i suszy. Uzyskuje się z 250—260 g preparatu cz. z wydajnością 60—63%.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$. 1 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 200 ml. Do 20 ml dodaje się roztwór 5 g ałunu żelazowo-amonowego w 20 ml wody i 10 ml 25-proc. H_2SO_4, przez 5 min gotuje, rozcieńcza 250 ml wygoto-

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 132.

wanej wody i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}0041035$ g $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$.

2. Substancje nierozp. 1 g preparatu powinien rozpuścić się w 10 ml wody, tworząc roztwór klarowny i bezbarwny.

3. Substancje nielotne. 1 ml stęż. H_2SO_4 odparowuje się z 2 g preparatu na łaźni piaskowej i prąży. Osadu powinno być mniej niż 1 mg.

4. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody. Po dodaniu 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$ może pojawić się najwyżej opalizujące zmętnienie.

5. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH. H_2S nie powinien powodować ściemnienia, a NH_4OH dodany w nadmiarze może wywołać maks. słabe zielone zabarwienie.

6. Sole amonowe. 1 g preparatu wytrząsa się z 20 ml alkoholu. Po dodaniu 5-proc. $PtCl_2$ do przesączu i wstrząśnięciu nie powinno być osadu.

7. Arsen. 1 g preparatu z 2 ml HCl (1,19) i 3 ml 5-proc. $SnCl_2$ ogrzewa się przez 15 min na wrzącej łaźni wodnej. Roztwór nie powinien ściemnieć.

J

Jod

J_2

Jodum — Hoð — Iodine — Jod

C. at. 126,90

Własności

Jod tworzy fioletowoczarne, o metalicznym połysku, rombowe kryształy o gęstości 4,932 (25 °C); tt. 113,7 °C, tw. 184,4 °C. Prężność par jodu wynosi: 0,030 mm w temp. 0 °C, 0,131 mm w temp. 15 °C, 0,469 mm w temp. 30 °C, a 2,154 mm w temp. 50 °C.

Jod słabo rozpuszcza się w wodzie: 0,029 g w 100 g wody w temp. 20 °C. Dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach org.: np. 1 g jodu rozpuszcza się w temp. pokojowej w 12,5 ml alkoholu, 4 ml CS_2, 10 ml benzenu, 53 ml CCl_4, 80 ml gliceryny [1]. Dobrze rozpuszcza się także w wodnych roztworach HJ i jodków. Zależność rozpuszczalności jodu od stężenia KJ oraz gęstość roztworów w temp. 7,9 °C wg L. Dossiosa i W. Weitha [2] są następujące:

KJ, g/l	18,02	31,59	46,28	59,35	72,01	86,63	100,36	110,34	118,93	126,43
J_2, g/l	11,73	23,03	36,43	47,78	60,37	73,68	88,77	99,49	111,82	120,60
$d^{7,9}$	1,0234	1,0433	1,0668	1,0881	1,1112	1,1382	1,1637	1,1893	1,2110	1,2293

Roztwory jodu mają różną barwę. Np. roztwory J_2 w CS_2, PCl_3, $CHCl_3$, CCl_4, *n*-heksanie mają barwę fioletową, w benzenie, benzynie, toluenie, chlorku i bromku etylowym — czerwoną lub brunatnoczerwoną, natomiast w alkoholu, eterze, acetonie, glicerynie, roztworach jodków itp. — barwę brunatną. Jednak ze zmianą temperatury różne roztwory jodu zmieniają barwę.

Zupełnie czysty jod nie barwi skrobi. W obecności jednak choćby śladu HJ lub jodków barwi ją na niebiesko. Barwa ta znika po ogrzaniu, a pojawia się po ochłodzeniu roztworu. Przy nadmiarze jodu skrobia tworzy z jodem nierozp. w wodzie związek o barwie czarnej. Jod jest słabym utleniaczem.

[1]) P. także Poradnik, str. 201.
[2]) Gmelin, Nr systematyczny 8, str. 136.

W obecności wilgoci koroduje metale i powoli działa na substancje org. Działa też dezynfekująco. Pary jodu mają barwę fioletową, ich zapach przypomina zapach chloru. Działają drażniąco na błony śluzowe.

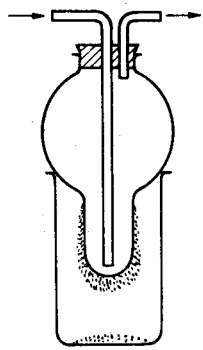
Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80268		GOST 4159-48		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość J_2 min., %	99,8	99,8	99,8	99,5	99,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nielotne	0,01	0,02	0,02	0,05	0,01	0,01
2) chlor i brom (Cl)	0,005	0,015	0,005	0,015	0,005	0,005

Otrzymywanie

1) W celu otrzymania [1] preparatu gatunku cz. rozciera się 6 cz. wag. handlowego jodu z 2 cz. CaO i 1 cz. KJ.

Mieszaninę umieszcza się w cienkościennej zlewce bez dziobka na łaźni piaskowej lub siatce azbestowej i ogrzewa. Zlewkę przykrywa się szkiełkiem zegarkowym, do którego nalano nieco wody lub lepiej naczyniem (rys. 20),



Rys. 20. Sublimowanie jodu (*Kariakin i Angiełow*, str. 157, rys. 28)

które można chłodzić bieżącą wodą. Sublimację należy prowadzić powoli i kilka razy powtórzyć.

Można też jod ogrzewać z 30-proc. roztworem KJ do stopienia się w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym. Po ochłodzeniu rozciera się krystaliczny placek jodu wolnego już od Cl_2, przemywa wodą, suszy w nienasmarowanym eksykatorze nad stęż. H_2SO_4 i sublimuje. Roztwór KJ nadaje się do oczyszczania dalszych porcji jodu.

2) Dla otrzymania [2] jodu cz. d. a. ogrzewa się w retorcie mieszaninę złożoną z 1 cz. suchego, sproszkowanego KJ i 1,5 do 2 cz. $K_2Cr_2O_7$, aż ustanie wydzielanie się fioletowych par jodu. Zachodzi reakcja $6\,KJ + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 \cdot 4\,K_2O + 3\,J_2$.

3) Jod cz. d. a. można także otrzymać [3] w wyniku reakcji

$$2\,KJ + CuSO_4 = CuJ + K_2SO_4 + 1/2\,J_2$$

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 157.
[2]) L. L. de Koninck: *J. prakt. Chem.* **22**, 364 (1841); **25**, 225 (1842).
[3]) M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 253.

Do roztworu, zawierającego w nadmiarze bardzo czysty KJ (cz. d. a.), wlewa się roztwór trzykrotnie przekrystalizowanego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Po opadnięciu CuJ dekantuje się roztwór J_2 w KJ i poddaje destylacji. Jod destyluje z parą wodną. Po zlaniu wody destyluje się jod jeszcze raz z roztworu KJ, a potem z czystej wody. Po odsączeniu od wody i wysuszeniu w eksykatorze nad stęż. H_2SO_4 sublimuje się jod w strumieniu N_2.

Odzyskiwanie J_2 z odpadków

1) Na odpadki jodu działa się $KClO_3$ i rozcz. HCl z dodatkiem wody chlorowej w celu rozłożenia nierozp. jodków. Strącony jod odsącza się, przemywa wodą, rozciera z bezwodnym $CaCl_2$ na pastę i poddaje sublimacji [1].

2) Roztwór jodków stęża się w kolbie przez odparowywanie [2], następnie zakwasza stęż. H_2SO_4, kolbę napełnia tlenem i po wlaniu roztworu $NaNO_2$ zatyka korkiem z rurką sięgającą dna kolby. Rurkę tę łączy się przez płuczkę z gazometrem zawierającym tlen. Jak długo wydziela się jod, tlen wpływa do kolby. Zachodzą bowiem reakcje

$$HJ + HNO_2 = 1/2\ J_2 + NO + H_2O$$
$$NO + 1/2\ O_2 = NO_2$$
$$2\ HJ + NO_2 = J_2 + NO + H_2O$$
$$2\ NO_2 + 1/2\ O_2 + H_2O = 2\ HNO_3$$

Ostatnia reakcja przebiega jednak stosunkowo wolno w porównaniu z poprzednimi reakcjami.

Gdy przestanie wpływać O_2 do kolby i odbarwi się faza gazowa, wlewa się do kolby jeszcze kilka kropli roztworu $NaNO_2$ dla sprawdzenia, czy wszystek jod został wydzielony. Następnie zlewa się roztwór znad wydzielonego jodu, który poddaje się destylacji z parą wodną. Otrzymany jod suszy się w eksykatorze nad $CaCl_2$ lub stęż. H_2SO_4 i sublimuje.

3) Na odpadki, zawierające obok AgJ sole srebra rozp. w amoniaku, działa się najpierw NH_4OH [3]. Nierozpuszczalny AgJ odsącza się, przemywa wodą, suszy i waży, aby wiedzieć, ile trzeba będzie użyć dwutioninu (podsiarczynu) sodowego. Następnie na 100 g AgJ działa się mieszaniną 81 ml HNO_3 (1,42) i 216 ml HCl (1,19), przy czym zachodzi reakcja

$$AgJ + Cl_2 = AgCl + JCl$$

Mieszaninę wstrząsa się często w ciągu 5 min dopóty, dopóki nie osłabnie początkowo żywa reakcja, następnie słabo ogrzewa na łaźni wodnej przez 25 min, dodaje 330 ml wody i chłodzi na lodzie. Osad AgCl odsącza się, rozpuszcza w amoniaku i otrzymany roztwór dołącza do poprzedniego amoniakalnego roztworu, przerabiając na Ag za pomocą $Na_2S_2O_4$ (str. 805). Do roztworu zaś (po odsączeniu AgCl) wlewa się 20-proc. roztwór NaOH, dodając go powoli i mieszając, aż odczyn roztworu stanie się zasadowy. Następnie

[1]) E. M. Marshall: *J. Chem. Education* **7**, 1113 (1930).
[2]) F. Arndt: *Ber.* **52**; 1131 (1919); *Chem. Ztg.* **47**, 16 (1922); p. też Grubitsch, str. 275.
[3]) J. R. Spies, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 6.

dodaje się kroplami HCl do odczynu kwaśnego wobec lakmusu. W ten sposób odzyskuje się 80% jodu

$$5\,JCl + 6\,NaOH = 2\,J_2 + NaJO_3 + 5\,NaCl + 3\,H_2O$$

W celu odzyskania reszty jodu wlewa się roztwór zawierający dokładnie 12,3 g $Na_2S_2O_4$ (a nie $Na_2S_2O_4 \cdot 3\,H_2O$; ilość ta jest przewidziana dla 100 g AgJ)

$$6\,NaJO_3 + 5\,Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O = 6\,Na_2SO_4 + 4\,NaHSO_4 + 3\,J_2$$

Strącony jod odsącza się, przemywa zimną wodą, suszy w eksykatorze nad H_2SO_4 i sublimuje.

4) Inne przepisy [1].

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość J_2. 0,5 g preparatu i 2 g KJ rozpuszcza się w 5 ml wody. Roztwór rozcieńcza się 50 ml wody i miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = = 0,012690 g J_2.

2. Substancje nielotne. 10 g J_2 odparowuje się na łaźni wodnej. Osadu po wysuszeniu w temp. 105 °C powinno być mniej niż 1 mg.

3. Chlor i brom. 3 g drobno roztartego J_2 dodaje się do 15 ml wody, pozostawia na 30 min często wstrząsając i sączy przez przemyty sączek. 5 ml przesączu po odbarwieniu kw. siarkawym rozcieńcza się wodą do 20 ml i dodaje 1 ml 10-proc. NH_4OH i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Sączy się przez przemyty (wolny od Cl^-) sączek i do klarownego przesączu dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3. Zmętnienie powinno być słabsze niż w roztworze składającym się z $5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-, 20 ml wody, 1 ml 10-proc. NH_4OH i 2 ml 9-proc. HNO_3, po dodaniu 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

Jodowodorowy kwas

HJ

Acidum hydrojodicum — Иодистоводородная кислота — Hydriodic acid, hydrogen iodide — Jodwasserstoffsäure

C. cz. 127,91

Własności

Jodowodór jest bezbarwnym, duszącym gazem, tworzącym w wilgotnym powietrzu białe dymy. Jego gęstość (w warunkach normalnych) wynosi 5,789 mg/ml, tt. —50,8 °C, tw. —35,35 °C, temp. kryt. ok. 151 °C. W wodzie dobrze rozpuszcza się: w 1 l wody w temp. 10 °C rozpuszcza się 425 l gazowego HJ; w 100 g wody o temp. 0 °C rozpuszcza się 900 g HJ, w temp. 10 °C — 234 HJ. Roztwory wodne [2] — kwas jodowodorowy — są bezbarwne, lecz na świetle i na powietrzu szybko barwią się na żółtawo lub brunatno ze względu na rozkład HJ. W celu ustabilizowania roztworów HJ dodaje się czasem czerwonego fosforu (1 g na 1 l roztworu) lub 1—2% 50-proc. H_3PO_2.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 157; Vanino, t. I, str. 59; Brauer, t. I, str. 254; Supniewski, str. 178.

[2]) Gęstość roztworów HJ podano w Poradniku, str. 132.

Kwas HJ jest mocnym kwasem o własnościach redukujących. 56,8-proc. HJ (gęstość 1,7) jest azeotropem wrzącym w temp. 127 °C.

U w a g a. *Przy pracy z HJ nie należy stosować korków i węży gumowych (ulegają zniszczeniu). HJ przechowuje się w butelkach z brunatnego szkła z doszlifowanym korkiem.*

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-374		GOST 4200-48		B.D.H.	Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość HJ min., %	40,0	40,0	45	45	54—56[1])	≈45[1])
d^{20}	1,403		1,50—1,55		≈1,70	1,50
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nielotne	0,02	0,04	0,015	0,03	0,02	0,02
2) pozostałość po prażeniu	0,01	0,02	0,003	0,01		
3) jod (J_2)	0,5	0,5	0,2	0,3		
4) chlorki i bromki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,03	0,01
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,0005	0,005	0,005	0,003
6) fosforany (PO_4)	0,005	0,01	0,0025	0,005	0,0002	0,001
7) żelazo (Fe)	0,0002	0,0005	0,0001	0,0003		0,0002
8) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,0005	0,0002	0,0002		0,001
9) arsen (As)						0,0005

Otrzymywanie

a. G a z o w y HJ

1) Ze stęż. roztworu HJ[2]). Do chłodzonej kolby, zawierającej P_2O_5 (cz.d.a.), wkrapla się z wkraplacza stęż. HJ. Otrzymany gazowy HJ suszy się za pomocą P_2O_5 i uwalnia od resztek jodu za pomocą KJ.

2) Z pierwiastków[3]). Do kolbki, zawierającej np. 100 g jodu (cz. d. a.), do którego w celu zmniejszenia zawartości Cl_2 i Br_2 dodano KJ w ilości 5%, ogrzewanej do temp. 160 °C za pomocą łaźni olejowej, wprowadza się wodór, który uprzednio oczyszczono i osuszono. Z kolbki mieszanina H_2 i J_2, zawierająca nadmiar H_2, wpływa od razu do rurki reakcyjnej, zawierającej w swej przedniej części platynowany azbest (3 g włókien azbestowych zwilża się 7 ml 10-proc. roztworu H_2PtCl_6, suszy i praży). Katalizator ogrzewa się do temp. 500 °C. Produkt reakcji suszy się za pomocą CaJ_2 w U-rurce, uwalnia od resztek jodu (główna ilość nieprzereagowanego jodu osiada w tylnej, nieogrzewanej części rurki reakcyjnej) za pomocą KJ w drugiej U-rurce i kondensuje w rurce chłodzonej do temp. —78 °C.

Otrzymany HJ można też przepuszczać przez płuczkę z odpowiednią ilością wody i otrzymać w ten sposób roztwór HJ o pożądanym stężeniu, np. przy użyciu 50 ml wody ze 100 g J_2 można otrzymać ok. 70 ml kwasu HJ o gęstości ok. 1,75.

[1]) Może być i ok. 66-proc. HJ.

[2]) M. Schmeisser, p. Brauer, t. 1, str. 263.

[3]) E. R. Caley i M. G. Burford, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 159; (p. też odsyłacz [2])). Otrzymywanie HJ z czterohydronaftalenu i J_2, p. np. C. J. Hoffman, p. Inorganic Syntheses, t. VII, str. 180.

U w a g a. *Przed doświadczeniem należy z aparatu starannie usunąć powietrze, aby uniknąć wybuchu! W czasie zaś doświadczenia trzeba uważać, aby jod nigdzie nie spowodował zatkania przewodu!*

3) Z jodu, fosforu i wody, p. pkt b 2).

b. R o z t w ó r HJ

1) Z H_2S i jodu [1]. Przez energicznie mieszaną zawiesinę jodu w wodzie (np. 120 g J_2 w 150 ml wody) przepuszcza się strumień H_2S

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$$

Nadwyżkę H_2S odprowadza się rurką odpływową do wyciągu lub kieruje do płuczki z roztworem NaOH. W tym ostatnim przypadku rurka odpływowa nie powinna sięgać cieczy w płuczce. Po upływie 1 godz reakcja dobiega końca. Prawie bezbarwną ciecz w kolbie dekantuje się znad grubszego osadu siarki, następnie sączy, ogrzewa do wrzenia w celu usunięcia resztek H_2S i poddaje destylacji frakcyjnej. Zbiera się frakcję wrzącą w granicach temp. 125—127 °C, tzn. azeotrop o gęstości 1,7. Wydajność ok. 90%.

2) Z fosforu, jodu i wody [2]. Do kolby zawierającej 44 g jodu wrzuca się (pod wyciągiem) małymi kawałeczkami 4 g białego P, uprzednio osuszonego za pomocą bibuły (białego fosforu nie wolno trzeć bibułą, gdyż może się *zapalić!*). Bezpieczniej jest użyć czerwonego P, który także należy wrzucać małymi porcjami. Początkowo P reaguje z jodem gwałtownie, ze zjawiskiem ognia, później reakcja już przebiega spokojniej. Należy uważać, aby fosfor spadał na środek kolby. Po wrzuceniu całkowitej ilości P zatyka się kolbę korkiem (nie gumowym!) z wkraplaczem i rurką odpływową. Przez wkraplacz wlewa się stopniowo 6 ml wody, lekko przy tym podgrzewając kolbę. Zachodzi reakcja

$$PJ_3 + 3\,H_2O = 3\,HJ + H_3PO_3$$

Wydzielony HJ przepuszcza się przez rurkę zawierającą np. wilgotne perełki szklane i czerwony P, a to w celu usunięcia resztek jodu, a następnie wprowadza do wody (do 45 ml). Otrzymany roztwór można destylować, zbierając frakcję wrzącą w granicach temp. 125—130 °C. Wydajność 75—80%.

U w a g a. *Do reakcji należy użyć pewnego nadmiaru jodu, gdyż przy nadmiarze P tworzy się PH_3 względnie PH_4J.*

Oczyszczanie roztworów HJ z jodu [3]

Jodu, powstałego z rozkładu HJ, nie da się usunąć przez ekstrakcję, np. za pomocą CS_2. Najlepiej postąpić w sposób następujący: Do kolby, zaopatrzonej w kolumnę rektyfikacyjną, wlewa się roztwór HJ.

Aparaturę napełnia się gazem obojętnym (N_2, CO_2, H_2), ciecz ogrzewa prawie do wrzenia i kroplami wlewa 50-proc. roztwór H_3PO_2. Zachodzi reakcja

$$J_2 + H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2\,HJ$$

[1]) G. B. Heisig i O. C. Frykholm, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 159.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 250; p. też Vanino, t. I, str. 63.
[3]) L. S. Foster i H. G. Nanas, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 210.

Wystarczy kilka mililitrów H_3PO_2, aby ciecz się odbarwiła. Reakcja jest prawie momentalna. Następnie ciecz ogrzewa się do wrzenia i zbiera frakcję o stałej temp. wrzenia (azeotrop).

Badanie czystości HJ o gęstości 1,7 (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość HJ. 5 g HJ rozcieńcza się 25 ml wody, miareczkuje wolny jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$, a potem 1 n NaOH w obecności czerwieni metylowej. 1 ml 1 n NaOH = = 0,12791 g HJ.

2. Substancje nielotne. 3 ml HJ odparowuje się do sucha na łaźni wodnej. Może pozostać maks. 1 mg osadu (zachowuje się do próby 5).

3. Chlorki i bromki. Do 0,2 ml HJ dodaje się 15 ml wody, 0,05 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, 5 ml 5 n NH_4OH i 20 ml 0,1 n $AgNO_3$, wstrząsa i sączy. Do przesączu dodaje się 10 ml 5 n HNO_3. Opalescencja nie może być większa niż w 50 ml wody zawierającej 0,1 mg Cl^- po dodaniu po 1 ml 5 n HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$.

4. Związki siarki. Do 1 ml HJ mieszając dodaje się po kropli 5 ml HNO_3, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza w 1 ml 5 n HCl i 50 ml wody, dodaje 1 ml 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Związki fosforu. Do osadu z próby 2 dodaje się 1 kroplę HNO_3, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza się w 3 ml 5 n H_2SO_4, dodaje 20 ml wody, po 1 ml odczynnika na PO_4 (str. 150) i umieszcza na 10 min w łaźni o temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie powinno być słabsze od zabarwienia pojawiającego się po 10 min przebywania w temp. 60 °C mieszaniny złożonej z 20 ml wody, zawierającej 0,01 mg PO_4^{3-}, 3 ml 5 n H_2SO_4 i po 1 ml odczynnika na PO_4.

Jodowy kwas

HJO_3

Acidum jodicum — Иодноватая кислота — Iodic acid — Jodsäure

C. cz. 175,91

Własności

Białe, rombowe kryształki o gęstości 4,629 (0 °C), topniejące w temp. 110 °C, przy czym tracą część wody i przechodzą w $HJO_3 \cdot J_2O_5$. Przemiana ta zaczyna się już w temp. 70 °C zwłaszcza w obecności małych ilości $HJO_3 \cdot J_2O_5$. Powyżej temp. 200 °C przemieniają się w J_2O_5. Pod wpływem światła ciemnieją. W wodzie bardzo dobrze rozp.: w 100 g wody w temp. 0 °C rozpuszcza się 286,1 g HJO_3. Rozpuszczają się także w H_2SO_4. W stęż. HNO_3 słabo rozp.: 1,4 w 100 g HNO_3 o gęstości 1,4. Nie rozpuszczają się w alkoholu etylowym, kwasie octowym, eterze, $CHCl_3$ i CS_2.

HJO_3 jest mocnym kwasem, który w roztworach stężonych [1] prawdopodobnie ulega polimeryzacji. Jest także mocnym utleniaczem.

[1] Gęstość (d^{18}) roztworów HJO_3 podano w Poradniku, str. 132.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-62/MPCh/N-965		GOST 4213-48			B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość HJO_3 min., %	99,8	99,5	99,9	99,9	99,5	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w wodzie	0,005	0,01	0,004	0,006	0,015		0,005
2) pozostałość po prażeniu	0,01	0,05	0,01	0,03	0,06	0,05	0,01
3) chlorki i bromki (Cl)	0,01	0,03					0,01
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,01	0,03	0,05	0,05	0,01
5) związki azotu (N)	0,005	0,01					
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002					0,001
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002					0,001
8) jodki						brak reakcji	

Otrzymywanie

1) Z jodu i $HClO_3$ [1]. Jod ogrzewa się z 24—26-proc. $HClO_3$. Należy użyć co najmniej 3% nadmiaru $HClO_3$ w stosunku do ilości wynikającej z równania

$$J_2 + 2\,HClO_3 = 2\,HJO_3 + Cl_2$$

aby HCl, powstający w wyniku reakcji

$$3\,J_2 + 5\,HClO_3 + 3\,H_2O = 6\,HJO_3 + 5\,HCl$$

mógł dalej reagować

$$5\,HCl + HClO_3 = 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

(z tych 2 równań wynika pierwsze równanie), gdyż w przeciwnym razie później przy odparowywaniu HCl mógłby reagować z HJO_3 z wytworzeniem J_2 i Cl_2.

Mieszaninę J_2 i $HClO_3$ ogrzewa się i przepuszcza przez nią powolny strumień powietrza, które porywa ze sobą Cl_2. Po 20 min reakcja ustaje. Mieszaninę chłodzi się, sączy i mieszając odparowuje do sucha. W razie potrzeby preparat przekrystalizowuje się, jak podano w przepisie trzecim lub czwartym.

2) Z jodu i HNO_3 [2]. 100 g drobno sproszkowanego, dwukrotnie sublimowanego jodu ogrzewa się w kolbie stożkowej z 500 g czystego, dymiącego HNO_3. Do kolby wstawia się lejek, a do niego małą, kulistą kolbkę, przez którą przepływa zimna woda. Kolbę ogrzewa się początkowo do temp. 70—80 °C, lecz później w miarę ubywania HNO_3 — w wyniku reakcji $3\,J_2 + 10\,HNO_3 = 6\,HJO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O$ — podwyższa się temperaturę. Reakcja dobiega końca, gdy barwa cieczy z czerwonej przejdzie w żółtą. Pozostałość odparowuje się do sucha na łaźni wodnej, kilka razy zwilża wodą i ponownie odparowuje w celu usunięcia resztek jodu. Suchą pozostałość rozpuszcza się na łaźni wodnej w stęż. HNO_3, a klarowny, bezbarwny roztwór szybko chłodzi na lodzie. Wydzielone kryształy odsącza się na sączku szklanym i trzyma przez kilka dni w eksykatorze nad stałym KOH.

[1] A. B. Lamb, W. C. Bray i W. J. Geldard: *J. Am. Chem. Soc.* 42, 1643 (1920).
[2] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 289.

3) Z jodu, H_2O_2 i HNO_3 [1]. 50 g sproszkowanego jodu miesza się w kolbie z 50 ml stęż. HNO_3, 25 ml 30-proc. H_2O_2, nie zawierającego stabilizatorów org., i 50 ml wody. Kolbę, przykrytą jak w opisie 2, ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 70 °C. Po pewnym czasie zaczyna się reakcja

$$J_2 + 5\,H_2O_2 = 2\,HJO_3 + 4\,H_2O$$

co można poznać po zmianie barwy mieszaniny. Do kolby dodaje się H_2O_2, aż wszystek jod przereaguje. Wówczas roztwór odparowuje się do sucha. Gdy H_2O_2 zawiera substancje org., wówczas pozostałość po odparowaniu jest silnie zabarwiona. W takim przypadku ogrzewa się ją przez 2 godz do temp. 140—150 °C, a potem przez pewien okres czasu do temp. 170—180 °C, chłodzi i rozpuszcza w możliwie małej ilości wody w celu przekrystalizowania.

Ponieważ HJO_3 rozpuszcza się w wodzie bardzo dobrze i podczas krystalizacji z wody powstają duże straty, dlatego lepiej jest do roztworu HJO_3 dodać równą objętość stęż. HNO_3 i otrzymany roztwór odparować do 1/3 objętości. HJO_3 zaczyna krystalizować zwykle już na gorąco.

4) W celu otrzymania preparatu ch. cz. można także użyć KJO_3 [2]. Do gorącego roztworu 100 g KJO_3 (cz. d. a.) w 460 ml wody wlewa się, mieszając, gorący roztwór 75 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz.) w 160 ml wody. Osad $Ba(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$ odsącza się i przemywa ciepłą wodą do ujemnej reakcji na obecność Cl^- w wodzie z przemywania.

Do wilgotnego $Ba(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$ wlewa się roztwór 47,2 g H_2SO_4 (1,84; ch. cz.) w 250 ml wody i otrzymaną zawiesinę miesza się przez kilka godzin, po czym sączy, osad $BaSO_4$ przemywa gorącą wodą i przesącz razem z wodą z przemywania odparowuje do objętości 250—300 ml, znowu sączy i odparowuje do początku krystalizacji. Dalszą krystalizację przyśpiesza się przez rozcieranie kryształów na dnie parownicy. Po ochłodzeniu dodaje się 60—70 ml lod. kw. octowego, w którym HJO_3 prawie się nie rozpuszcza, mieszaninę rozciera, sączy i osad przemywa 2—3 razy lod. kw. octowym i 2 razy eterem (po 15—20 ml). Preparat rozpuszcza się w 150 ml wody i odparowuje do początku krystalizacji. Wydzielone kryształy rozpuszcza się, dodając nieco wody, a następnie wlewa 80 ml lod. kw. octowego. HJO_3 wydziela się w postaci gęstego ciasta, które rozciera się przez 1/2 godz, zamieniając je w białą, krystaliczną masę. Po odsączeniu kryształy przemywa się 2—3 razy lod. CH_3COOH, 2 razy eterem i suszy w eksykatorze nad H_2SO_4 i KOH do zaniku zapachu eteru i CH_3COOH. Wydajność do 95% (tzn. 75—78 g).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość HJO_3. 1 g preparatu, wysuszonego w próżni nad H_2SO_4, rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Do 10 ml roztworu po rozcieńczeniu 50 ml wody dodaje się 2 g KJ i 5 ml 16-proc. H_2SO_4. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$, stosując skrobię jako wskaźnik. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}002932$ g HJO_3.

2. Substancje nierozp. 20 g HJO_3 rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Powinno go być mniej niż 1 mg.

3. Pozostałość po prażeniu. 1 ml H_2SO_4 (1,84) odparowuje się z 10 g HJO_3 na łaźni piaskowej i praży. Osadu powinno być mniej niż 1 mg. Zachowuje się go do próby 6.

4. Siarczany. 0,5 g HJO_3, 0,3 g K_2CO_3 i 5 ml HCl (1,19) odparowuje się do sucha, osad dwukrotnie zwilża 2,5 ml HCl i ponownie odparowuje, po czym rozpuszcza się

[1]) M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 289.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 253.

w 15 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 0,3 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{-2}.

5. Chlorki i bromki. 1 g HJO_3, 0,5 g bezw. Na_2CO_3 i 1 g cukru gronowego rozpuszcza się w 10 ml wody w niklowym tyglu. Odparowuje się, spopiela, ogrzewa do stopienia się osadu, chłodzi i rozpuszcza w 15 ml wody. Dodaje się 2,5 ml 9-proc. HNO_3, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 30 ml, dodaje 5 ml 10-proc. NH_4OH i 5 ml 40-proc. $AgNO_3$, wstrząsa i po godzinie sączy przez przemyty (wolny od Cl^-) sączek. Do 20 ml przesączu dodaje się 3 ml 9-proc. HNO_3. Zmętnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie, po dodaniu $1 \cdot 10^{-4}$ g Cl^-.

6. Metale ciężkie. Osad z próby 3 rozpuszcza się w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 20 ml gorącej wody, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml (roztwór R). 10 ml roztworu R zobojętnia się 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

7. Żelazo. 5 ml roztworu R (p. próba 6) rozcieńcza się do 20 ml i dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

Jodu bromek

JBr

(Jednobromek jodu)

Jodum monobromatum — Однобромистый иод — Iodine monobromide — Jodmonobromid, Bromjod

C. cz. 206,81

Własności

Brunatnoczarne kryształy o gęstości 4,416 (0 °C), tt. 40 °C, tw. 119 °C (z rozkładem). Rozpuszczają się w wodzie, alkoholu, eterze, $CHCl_3$ i lod. CH_3COOH. Pary JBr działają silnie drażniąco na oczy i błony śluzowe. JBr przechowuje się w lodówce w butelce z brunatnego szkła ze szlifem, w atmosferze N_2.

Wymagania techniczne wg ZN-59/MPCh/N-849

Gatunek	Cz. d. a	Cz.
Zawartość JBr min., %	99,0	95,0
Zawartość pozorna (JBr), %	99,8—100,3	99,1—101,4
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) wolny jod (J_2)	1,1	4,9
2) wolny brom (Br_2)	1,0	4,8
3) wolny chlor (Cl_2)	0,3	0,5
4) substancje nielotne	0,05	0,1

Otrzymywanie [1]

Do sproszkowanego jodu wlewa się powoli równoważną ilość suchego Br_2 i ogrzewa przez kilka godzin w strumieniu N_2 do temp. 45 °C.

[1]) M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 267; Gmelin, Nr systematyczny 8, str. 631.

Czerwonobrunatną ciecz, zabezpieczając przed wilgocią atmosferyczną, chłodzi się, a gdy większość cieczy skrzepnie, zlewa się resztę cieczy. Otrzymane kryształy ponownie przekrystalizowuje się, topiąc je i postępując jak poprzednio.

Jodu chlorek

JCl

(Jednochlorek jodu)

Jodum monochloratum — Однохлористый иод — Iodine chloride (a. monochloride) — Jodmonochlorid, Chlorjod

C. cz. 162,36

Własności

Czarne kryształy lub ciemna brunatnoczerwona ciecz. Kryształy istnieją w 2 odmianach α i β, z których α jest odmianą trwałą. Gęstość odmiany α wynosi 3,86 (0 °C), β — 3,66 (0 °C), gęstość cieczy 3,10 (29 °C), tt. odmiany α —27,2 °C, β —13,9 °C. Temperatura wrzenia nie jest pewna (97—102 °C), gdyż już w temp. 70 °C JCl zaczyna się rozkładać na JCl_3 i J_2. JCl nie jest higroskopijny, lecz wilgoć atmosferyczna powoduje tworzenie się J_2O_5. Rozpuszcza się w wodzie (ulegając przy tym rozkładowi), alkoholu, eterze, CS_2, CCl_4, kw. octowym i stęż. HCl. Drażni błony śluzowe i działa na skórę, pozostawiając bardzo bolesne, brunatne plamy, które zmywa się nie *amoniakiem, lecz 20-proc. HCl.* Niszczy korek i gumę.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-850		E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	LAB
Zawartość JCl min., %	99,0	95,0	98
Zawartość pozorna (JCl), %	99,7—101,3	98,2—106,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) wolny jod (J_2)	1,0	5,0	
2) wolny chlor (Cl_2)	1,0	4,7	
3) substancje nielotne	0,02	0,05	0,2
Temp. topnienia			ok. 26 °C

Otrzymywanie [1]

Do uprzednio zważonej kolby, chłodzonej mieszaniną eteru i stałego CO_2, wprowadza się ok. 300 ml ciekłego Cl_2, a następnie jod w ilości równoważnej mniej więcej połowie wprowadzonego Cl_2. Gdy zawartość kolby skrzepnie, wyjmuje się kolbę z mieszaniny oziębiającej. W czasie ogrzewania się kolby ulatnia się nadmiar Cl_2. Znając masę samej kolby oraz jodu, oznacza się masę

[1]) J. Cornog i R. A. Karges, p. Inorganic Syntheses, t. 1, str. 165; M. Schmeisser, p. G. Brauer, t. I, str. 266.

chloru, po czym dodaje resztę jodu, odpowiadającą wzorowi JCl. Kolbę zatyka się szklanym korkiem i pozostawia na 24 lub więcej godzin.

Dla otrzymania czystego JCl powstałe kryształy przekrystalizowuje się raz lub 2 razy. W tym celu ciekły JCl oziębia się, dopóki nie skrzepnie ok. 80% jego masy, po czym zlewa się ciecz znad kryształów.

Jodu pięciofluorek

JF_5

Jodum pentafluoratum — Пятифтористый иод — Iodine pentafluoride — Jodpentafluorid

C. cz. 221,90

Własności

Bezbarwna ciecz, dymiąca na powietrzu, działająca na szkło zwłaszcza gorące, reagująca gwałtownie z wodą z wytworzeniem HF i HJO_3. Reaguje natychmiast z S, P, As, Sb, Si, W, zwykle rozżarzając je do białego żaru. Gęstość cieczy 3,231 (15 °C), ciała stałego 3,75 (0 °C), tt. +9,6 °C, tw. 98 °C. Przechowuje się w naczyniu żelaznym.

Otrzymywanie [1]

Reakcję przeprowadza się w naczyniu żelaznym o kształcie bębna z płaszczem wodnym. Z bębnem łączy się żelazna chłodnica i dwie wymrażarki kwarcowe, chłodzone lodem. W bębnie umieszcza się jod, a następnie doprowadza strumień F_2 wolny od HF. Bęben chłodzi się wodą, aby zapobiec tworzeniu się JF_7. Gdy z aparatury zaczyna wypływać F_2, przerywa się dopływ wody chłodzącej do bębna i bęben podgrzewa palnikiem gazowym, tak że osłona bębna działa teraz jak łaźnia wodna. JF_5 destyluje w strumieniu F_2 do odbieralnika (wymrażarki).

Jodu pięciotlenek

J_2O_5

(Bezwodnik jodowy)

Acidum jodicum anhydricum, jodum pentaoxydatum — Иодноватый ангидрид, пятиокись иода — Iodine pentoxide — Jodsäureanhydrid, Jodpentoxyd

C. cz. 333,81

Własności

Biały, drobnokrystaliczny, higroskopijny proszek o gęstości 4,799 (25 °C) [2]. W temp. 275 °C zaczyna się rozkładać na J_2 i O_2, a rozkład ten przebiega

[1] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 156.
[2] Wg innych autorów 5,278.

bardzo szybko w temp. 350 °C. W wodzie b. dobrze rozp. (236,7 g w 100 g wody w temp. 0 °C) i tworzy z nią HJO_3. Rozpuszcza się w HNO_3 i H_2SO_4, lecz gdy stężenie kwasu wzrasta, rozpuszczalność maleje. Nie rozpuszcza się w bezw. alkoholu, eterze, $CHCl_3$ i CS_2.

Silny utleniacz (utlenia np. CO do CO_2). Należy przechowywać w naczyniach szczelnie zamkniętych i zabezpieczonych przed działaniem światła.

Wymagania techniczne

	ZN-62/MPCh/N-966		GOST 3775-47		Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.
Zawartość J_2O_5 min., %	99,0	98,0	99,5	99,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w wodzie	0,01	0,02	0,006	0,016	0,005
2) substancje nielotne (siarczany)	0,02	0,1	0,05	0,10	0,02
3) chlorki i bromki (Cl)	0,02	0,05			0,03
4) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,03	0,05	0,01
5) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005			0,002
6) żelazo (Fe)	0,002	0,002			0,002
7) wolny jod (J)			wg przepisu[1])		

Otrzymywanie

1) Przez odwadnianie[2]) HJO_3. W tym celu przez rurkę szklaną zawierającą HJO_3 przepuszcza się suche powietrze. Dla utrzymania stałej temperatury rurkę umieszcza się w bloku metalowym ogrzanym do temp. 240—250 °C. Aby otrzymać produkt bezbarwny lub najwyżej słabo różowy, należy uwzględnić szereg czynników. Najlepsze do tego celu mają być produkty uzyskiwane przez utlenianie jodu HNO_3 lub H_2O_2. Następnie powinno się starannie oczyścić i osuszyć powietrze, przepuszczając je przez alkaliczny roztwór $KMnO_4$, nad stałym KOH, sodem w postaci drutu i P_2O_5. W temp. 70 °C HJO_3 zaczyna się rozkładać, przechodząc w $HJO_3 \cdot J_2O_5$, a w temp. 200 °C produkt ten rozkłada się w dalszym ciągu tworząc H_2O i J_2O_5. W temp. 240—250 °C rozkład przebiega szybko. Wg Baxtera najlepiej jednak najpierw przez 1 godz HJO_3 pozostawić w temp. 100 °C, a potem przez drugą godzinę — w temp. 240 °C. Otrzymanie produktu zupełnie czystego jest bardzo trudne. Zawiera on jeszcze nieco wilgoci (wg Lamba i towarzyszy 0,2%, wg Baxtera — 0,002%), wyższe tlenki oraz azot.

2) Preparat nadający się do celów analitycznych otrzymuje się[3]) przez ogrzewanie HJO_3 (cz.) w suszarce w szklanym krystalizatorze. HJO_3 ogrzewa się w warstwie o grubości najwyżej 3 cm. Temperaturę stopniowo podwyższa się do 140—145 °C i w tej temperaturze utrzymuje w ciągu 2 do 3,5 godz. Preparat należy często mieszać. Strata masy powinna wynosić 5,11%. Nie wydaje się prawdopodobne, aby preparat nie zawierał jeszcze wilgoci.

[1]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, przesącza i dodaje 3 ml $CHCl_3$, dokładnie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie warstwy chloroformowej nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia warstwy chloroformowej w roztworze, zawierającym w tej samej objętości 0,2 ml 0,001n J_2 i 3 ml $CHCl_3$.

[2]) M. Schmeisser, p. Brauer, t. 1, str. 281.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 66.

Bardziej czysty preparat, wolny od jodu, otrzymuje się przez odwadnianie HJO_3 w próżni (5 mm Hg) w temp. 110—120 °C w stałym strumieniu tlenu w ciągu 3 godz.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

J_2O_5 bada się podobnie jak HJO_3; naważki bierze się o połowę mniejsze.[1] 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3 = 0{,}002782$ g J_2O_5.

Jodu trójchlorek

JCl_3

Jodum trichloratum — Трёххлористый иод — Iodine trichloride — Jodtrichlorid

C. cz. 233,26

Własności

Długie, żółte igiełkowate kryształy lub pomarańczowy, puszysty proszek o gęstości 3,20 (—40 °C). Topi się pod ciśnieniem 16 Atm w temp. 101 °C na ciecz czerwonobrunatną. Sublimuje w temp. 64 °C. Jest więc łatwo lotny. Powyżej temp. 77 °C rozkłada się na JCl i Cl_2. Rozpuszcza się w wodzie, przy czym w rozcieńczonych roztworach ulega hydrolizie (produkty końcowe: HJO_3 i HCl). Rozpuszcza się także w alkoholu, eterze, benzenie, CCl_4 i CH_3COOH. JCl_3 ma przenikliwy, ostry zapach, pobudzający do łez i kaszlu; smak silnie ściągający, nieco kwaśny. Atakuje błonę śluzową słabiej niż JCl, ale działa silniej na skórę.

Przechowuje się w lodówce w jasnobrunatnych butelkach ze szlifem.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-60/MPCh/N-900 Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck LAB
Zawartość JCl_3 min., %	87	97	97
Chlor całkowity (Cl_2) min., %	37		
Substancje nielotne maks., %	0,01	0,1	0,2

Otrzymywanie

1) W kolbie, chłodzonej [2] mieszaniną acetonu lub eteru i stałego CO_2, skrapla się suchy Cl_2. Następnie powoli dodaje się sproszkowany jod. Strąca się pulchny, pomarańczowy osad JCl_3, opadający na dno kolby. Gdy naczynie jest pełne JCl_3, odparowuje się nadmiar Cl_2 do innej kolby, w której można operację powtórzyć.

[1] Wymagania (z 1939 r.) bowiem zezwalają na 2 razy większą ilość zanieczyszczeń w porównaniu z zanieczyszczeniami w HJO_3.

[2] H. S. Booth i W. C. Morris, p. Inorganic Syntheses, t. 1, str. 167.

2) Można także jod [1] chłodzić w kolbie i wprowadzać Cl_2, aż ukażą się żółte krople nadmiaru Cl_2. Nadmiar Cl_2 odparowuje się.

3) W dużej kolbie [1] 250 g sproszkowanego $KClO_3$ przykrywa się warstwą 500 g sproszkowanego jodu, wlewa 250 ml wody, a następnie w ciągu 45 min powoli wlewa się 950 ml stęż. HCl, stale przy tym mieszając. Temperatura nie powinna przekroczyć 40 °C. Po ochłodzeniu odsącza się kryształy JCl_3 na szklanym sączku, przekrystalizowuje je z alkoholu i suszy w próżni nad $CaCl_2$. Wydajność 75%.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość JCl_3. 0,2 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody zawierającej 1 g KJ, dodaje 5 ml 5n CH_3COOH i miareczkuje 0,1n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}005832$ g JCl_3.

2. Roztwór. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml kw. octowego. Powinno się otrzymać klarowny roztwór o barwie pomarańczowożółtej.

3. Substancje nielotne. 1 g preparatu praży się w tyglu kwarcowym. Nie powinno pozostać więcej niż 1 mg osadu.

[1]) M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 268.

Kadm

Cd

Cadmium — Кадмий — Cadmium — Cadmium

C. at. 112,40

Własności

Srebrzystobiały, o niebieskawym odcieniu, błyszczący, metal o gęstości 8,64 (20 °C). Miękki, daje się krajać nożem, tt. 321 °C, tw. 765 °C. Na powietrzu pokrywa się ochronną warstewką tlenków. Rozpuszcza się w rtęci (5,17 g w 100 g Hg w temp. 18 °C), w HNO_3, bardzo powoli w rozc. HCl i H_2SO_4. Związki kadmu są bardziej trujące niż związki cynku.

Wymagania techniczne dla kadmu hutniczego

Gatunek	PN-62/H-82202[1]			GOST 1467-58[3]		
	Cd 00	Cd 0	Cd 1[2]	Kd-0	Kd-1	Kd-2
Zawartość Cd min., %	99,97	99,95	99,9	99,95	99,91	99,79
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) cynk	0,010	0,010	0,020	0,005	0,01	0,05
2) ołów	0,015	0,035	0,050	0,02	0,05	0,10
3) żelazo	0,002	0,003	0,005	0,002	0,005	0,01
4) miedź	0,005	0,005	0,020	0,01	0,02	0,05
5) tal	0,003	0,005	0,015	0,015		
6) suma zanieczyszczeń	0,030	0,050	0,100			

[1]) Zmiana, p. Biuletyn PKN, nr 9/63, poz. 101. Zawartość As, Sb i Sn we wszystkich gatunkach wynosi najwyżej po 0,002%. Zawartości Tl nie wlicza się do sumy zanieczyszczeń. Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-63/H-04803.

[2]) Są to „cechy" gatunków. Różnią się jeszcze „znakami": Cd 99,97; Cd 99,95 i Cd 99,9.

[3]) Zawartość As, Sb i Sn w Kd-0 i Kd-1 nie powinna przekraczać 0,002%. Zawartość Ni w Kd-0 stosowanym do wyrobu farb nie powinna przekraczać 0,002%. Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 1580-55.

Wymagania techniczne dla odczynnika

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-876		Baker	TY OPY 36-55	
	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Cd min., %	99,95	99,9	99,9		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) ołów (Pb)	0,02	0,05	0,010	0,02	0,05
2) miedź (Cu)	0,005	0,02	0,005	0,01	0,02
3) cynk (Zn)	0,01	0,02	0,05	0,01	0,02
4) tal (Tl)	0,005	0,01			
5) żelazo (Fe)	0,003	0,005	0,001	0,003	0,005

Otrzymywanie [1]

1) W celu oczyszczenia handlowego Cd stosuje się elektrolizę. Za anodę służy laseczka oczyszczanego Cd, za elektrolit — nasycony roztwór $CdSO_4$ (cz. d. a.), a za katodę — blaszka Pt. Roztwór zakwasza się kilku kroplami H_2SO_4 i przepuszcza prąd elektryczny o napięciu 3—4 V i gęstości katodowej 0,01 A/cm^2. Elektrolit często miesza się. W czasie elektrolizy należy uważać, aby wydzielający się pulchny osad Cd nie spowodował zwarcia między elektrodami. Osad ten co pewien czas usuwa się, przemywa wodą, a w końcu stapia.

2) Dla otrzymania Cd „spektralnie czystego" stosuje się odczynniki najwyższej czystości i wodę dwukrotnie destylowaną. $CdSO_4$ (cz. d. a.) dwukrotnie przekrystalizowuje się, odrzucając pierwszą frakcję, wynoszącą ok. 50%. Następnie do stężonego (50-proc.) roztworu $CdSO_4$ dodaje się metaliczny Cd i roztwór pozostawia na 3 dni, z rzadka podgrzewając. Strącony Pb (i Zn) odsącza się, a przesącz odparowuje i poddaje krystalizacji. Kryształy jeszcze 2 razy przekrystalizowuje się z wody dwukrotnie destylowanej, po czym nasycony w temp. 25 °C roztwór $CdSO_4$ po zakwaszeniu H_2SO_4 (ch. cz.) do stężenia 0,2 n poddaje się elektrolizie prądem o napięciu 3—3,5 V i gęstości 0,12 A/cm^2. Za elektrody służą polerowane płytki grafitowe, umieszczone w woreczku z perkalu. Wydajność 40% (w stosunku do Cd wziętego do elektrolizy). Wydzielony metal przemywa się wodą dwukrotnie destylowaną i stapia w przykrytym tyglu porcelanowym pod warstwą KOH (dla usunięcia CdS). Po oziębieniu stop 5—6 razy ługuje się wodą w celu usunięcia KOH.

Metal jest zupełnie czysty i zawiera czasem jedynie ślad Pb.

Kadmowy azotan

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Cadmium nitricum — Азотнокислый кадмий, нитрат кадмия — Cadmium nitrate — Cadmiumnitrat

C. cz. 308,47

Własności

Bezbarwne, higroskopijne kryształy o gęstości 2,455 (17 °C). Topią się w temp. 59,5 °C we własnej wodzie krystalizacyjnej, a ciecz wrze w temp. 132 °C. Przez odwadnianie w temp. 75 °C lub w eksykatorze nad H_2SO_4 otrzymuje się najpierw sól dwuwodną, a następnie bezwodną topniejącą w temp.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 159.

ok. 360 °C, a rozkładającą się w nieco wyższej temperaturze z wydzieleniem CdO. W wodzie sól łatwo rozpuszcza się: roztwór nasycony w temp. 15 °C zawiera 58,7% a w temp. 55 °C — 79,9% bezw. $Cd(NO_3)_2$. Rozpuszcza się także w alkoholu, nie rozpuszcza się w stęż. HNO_3.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia podano poniżej [1]

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
2	1,0154	10	1,0869	18	1,1682	35	1,3822
4	1,0326	12	1,1061	20	1,1904	40	1,4590
6	1,0502	14	1,1261	25	1,2488	50	1,6356
8	1,0682	16	1,1468	30	1,3124		

Wymagania techniczne (dla hydratu)

Gatunek	RN-61/MPCh/-1919		GOST 6262-52		B.D.H.	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	
Zawartość głównego składnika min., %	99	98	99	98,5	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,01		0,005
2) wolny kwas						wg przep.
3) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,0005	0,001	0,001	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,003	0,003	0,01	0,005
5) amon (NH_4)	0,01	0,02				0,010
6) ołów (Pb)	0,005	0,01	wg przep.[2]			0,005
7) miedź (Cu)	0,002	0,005				0,002
8) tal (Tl)	0,005	0,01				
9) cynk (Zn)	0,005	0,02	0,002	0,005	0,01	0,05
10) żelazo (Fe)	0,0001	0,001	0,0001	0,0005	0,002	0,001
11) glin, żelazo (R_2O_3) i substancje strącalne NH_4OH	0,025	0,05				
12) arsen (As)	0,0001	0,0002				
13) substancje niestrącalne przez H_2S (siarczany)	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,10

Otrzymywanie [3]

50 ml HNO_3 (1,4; ch. cz.) rozcieńcza się 20 ml wody. W roztworze tym rozpuszcza się małymi porcjami 38 g Cd (*wyciąg!*). Po ustaniu burzliwej reakcji ogrzewa się roztwór do temp. 70—80 °C w celu skoagulowania $Fe(OH)_3$ i innych zanieczyszczeń. Sączy się i przesącz odparowuje, aż próbka cieczy skrzepnie po ochłodzeniu. Wówczas chłodzi się, odsącza wydzielone kryształy, przemywa je 5 ml wody i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 90—100 g preparatu cz. d. a. (80—95%).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Nie powinno być go więcej niż 0,5 mg.

2. Wolny kwas. Do roztworu 1 g preparatu w 30 ml wody dodaje się 2 krople roztworu oranżu metylowego. Roztwór powinien mieć barwę żółtą.

[1]) D'Ans i Lax, str. 806.

[2]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 20 ml 25-proc. NH_4OH. Roztwór nie powinien mieć niebieskiego zabarwienia ani opalizować. Dla porównania bierze się roztwór 5 g preparatu w 30 ml wody.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 160.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej, do której dodano 0,01 mg Cl^-.

4. Siarczany. Odparowuje się 1 g preparatu z 5 ml HCl do sucha, osad rozpuszcza w 10 ml wody, dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Po upływie 15 min zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej zawierającej 0,05 mg SO_4^{2-}.

5. Amoniak. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 80 ml wody i mieszając dodaje 20 ml 10-proc. NaOH. Dekantuje się 20 ml przezroczystej cieczy, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,02 mg NH_3, 4 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera.

6. Miedź. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 10 ml 20-proc. cytrynianu amonowego (dwuzasadowego) i NH_4OH (5—8 kropli) do pH = ok. 9. Dodaje się 1 ml 0,1-proc. dwuetylotiokarbaminianu sodowego i dobrze wstrząsa. Następnie dodaje się 5 ml alkoholu izoamylowego, przez minutę wstrząsa i pozostawia ciecz do rozwarstwienia się. Żółta barwa warstwy izoamylowej nie powinna być ciemniejsza niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Cu^{2+}.

7. Ołów. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 5 kropli lod. CH_3COOH i 1 ml 10-proc. K_2CrO_4. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,05 mg Pb^{2+}.

8. Cynk. Rozpuszcza się 0,2 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 3,5 ml H_2SO_4, ogrzewa do wrzenia, odstawia z ognia i przez 15 min przepuszcza szybki strumień H_2S. Natychmiast sączy się i odparowuje przesącz dopóty, dopóki nie usunie się prawie całkowicie H_2SO_4. Osad rozpuszcza się w 5 ml wody i dodaje tyle NH_4OH, że roztwór jest prawie zasadowy (lakmus). Zakwasza się 0,1 n H_2SO_4 (lakmus), rozcieńcza do 100 ml i szybko przez 5 min przepuszcza H_2S. Nie może tworzyć się ani biały osad, ani zmętnienie.

9. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 2 ml HCl i gotuje przez 2 min. Chłodzi się, dodaje 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (p. str. 45), dobrze wstrząsa przez 30 sek i pozostawia do rozwarstwienia się. Czerwone zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia takiej warstwy w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

10. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 145 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. H_2SO_4, ogrzewa do wrzenia i strąca Cd za pomocą H_2S. Sączy się, 75 ml przesączu odparowuje z 5 kroplami H_2SO_4 i praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

Kadmowy bromek

$CdBr_2 \cdot 4H_2O$

Cadmium bromatum — Бромистый кадмий, бромид кадмия — Cadmium bromide — Cadmiumbromid

C. cz. 344,28

Własności

Bezbarwna substancja krystaliczna, wietrzejąca na powietrzu i żółknąca po dłuższym działaniu powietrza lub światła. Powyżej temp. 60 °C traci wodę powoli, a powyżej 130 °C szybko i przechodzi w $CdBr_2$ o gęstości 5,192 (25 °C) i tt. 569 °C; tw. 963 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 95 g $CdBr_2$ w temp. 18 °C i 160 g w temp. 100 °C. W 100 g alkoholu rozpuszcza się 26,4 g $CdBr_2$ w temp. 15 °C.

$CdBr_2 \cdot 4H_2O$ krystalizuje z roztworów o temperaturze niższej od 36 °C.

Wymagania techniczne (dla $CdBr_2 \cdot 4H_2O$)

	ZN-55/MPCh/05-442	TY MXII 35-47 Sojnzchimexport	WWT/9/63
Gatunek	Cz.	Cz.	Cz. d. a.
Zawartość $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ min., %	75,5[1])	99	78,2[1])
pH 5-proc. roztworu			5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,005	0,005
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,005
3) chlorki (Cl)	0,3	0,2	0,1
4) jodki (J)		0,05	
5) ogólny azot (N)	0,005		0,0025
6) ołów (Pb)	0,03	0,01	0,005
7) miedź (Cu)	0,005	0,002	0,002
8) żelazo (Fe)	0,002	0,004	0,0005
9) cynk (Zn)	0,02	0,01	0,01
10) tal (Tl)	0,03		0,01
11) arsen (As)	0,0002		$1 \cdot 10^{-5}$
12) substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)	0,05	0,05 (Al)	0,02
13) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,2	0,1	0,15

Otrzymywanie

1. Bezwodny $CdBr_2$. W rurce z trudnotopliwego szkła umieszcza [2]) się łódeczkę kwarcową z Cd. Z rurki wypiera się powietrze azotem. Ogrzewa się do temp. 450 °C i przepuszcza strumień N_2 nasycony parami Br_2. W ten sposób w ciągu 2 godz można przeprowadzić 3 g Cd w $CdBr_2$. Nie należy podwyższać temperatury, gdyż razem z $CdBr_2$ zaczynają destylować duże ilości Cd. Powstały, ciekły $CdBr_2$ ma początkowo barwę ciemnoczerwoną ze względu na zawartość Cd. W miarę ubywania Cd barwa cieczy staje się coraz jaśniejsza. Gdy barwa cieczy nie ulega już zmianie, reakcja jest zakończona. $CdBr_2$ destyluje się w strumieniu Br_2 i w celu oczyszczenia od Br_2 przetapia w atmosferze czystego CO_2.

2. Uwodnioną sól można otrzymać, np. przez rozpuszczenie $CdCO_3$ lub CdO w HBr, odparowanie i krystalizację po oziębieniu do temperatury poniżej 36 °C.

Kadmowy chlorek

$CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$

Cadmium chloratum — Хлористый кадмий, хлорид кадмия — Cadmium chloride — Cadmiumchlorid

C. cz. 228,34

Własności

Bezbarwne kryształy o gęstości 3,327 (25 °C). Otrzymuje się je z roztworów przesyconych w zakresie temp. —5 °C do +34 °C. Powyżej 34 °C krystalizuje monohydrat. Odwodnione przez ogrzewanie do temp. 130 °C z powro-

[1]) Zawartość $CdBr_2$.

[2]) F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 502.

tem wiążą tę samą ilość wody. Bezwodna sól ma gęstość 4,047, tt. 568 °C, tw. 960 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 90 g $CdCl_2$ (w przeliczeniu na sól bezw.) w temp. 0 °C, a 147 g w temp. 100 °C. W 100 g metanolu lub etanolu rozpuszcza się 1,7 g bezw. $CdCl_2$.

Gęstość roztworów wodnych [1] w zależności od stężenia (substancji bezwodnej) podano poniżej.

%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}
2	1,0159	10	1,0912	18	1,1762	35	1,4010
4	1,0339	12	1,1115	20	1,1992	40	1,4833
6	1,0524	14	1,1324	25	1,2604	45	1,5748
8	1,0715	16	1,1540	30	1,3273	50	1,6762

Wymagania techniczne [2]

	ZN-60/MPCh/N-894		GOST 4330-50		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	LAB
Zawartość głównego składnika min., %	99,5	99,0	99,7	99,7[3]	99,0	97,5
pH 5-proc. roztworu	4,0	—			⩾4,0	
Straty suszenia, %			20,7	20,7		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02	0,003	0,01		
2) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,02
3) azotany (NO_3)					0,002	
4) azot ogólny (N)	0,002	0,005	0,002	0,005		
5) sole amonowe (NH_4)					0,01	
6) ołów (Pb)	0,005	0,03	wg przep.[4]		0,01	0,005
7) miedź (Cu)	0,001	0,005			0,001	0,002
8) tal (Tl)	0,01	0,03				
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,0002	0,001	0,001	0,001
10) cynk (Zn)	0,005	0,02	0,005	0,01	0,005	0,02
11) glin (Al)			0,005	0,01		
12) arsen (As)	0,0001	0,0002			0,0001	
13) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2

Otrzymywanie

a. Uwodniony $CdCl_2$

Do 30 ml HCl (1,19; cz.) w porcelanowej parownicy wrzuca się [5] małymi porcjami 12 g granulowanego Cd (wyciąg!). Po ustaniu wydzielania się H_2 ogrzewa się ciecz do temp. 40—60 °C, zlewa znad nieprzereagowanego Cd, dodaje 2—3 ml 3-proc. H_2O_2, gotuje i nadmiar HCl zobojętnia $CdCO_3$ (z ma-

[1] D'Ans i Lax, str. 805.
[2] Dla $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$. Jedynie Merck podaje dla $CdCl_2 \cdot H_2O$.
[3] W preparacie osuszonym w temp. 110—120 °C do stałego ciężaru.
[4] 5 g soli rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml 30-proc. CH_3COOH, sączy i do przesączu dodaje 20 ml 25-proc. NH_4OH. Roztwór po upływie 5 min nie powinien mieć odcienia niebieskiego ani wykazywać opalescencji. Do porównania bierze się roztwór tak samo przyrządzony, lecz zamiast NH_4OH daje się wodę.
[5] Kariakin i Angiełow, str. 166.

lym nadmiarem. Roztwór ogrzewa się do temp. 80—90 °C, odstawia i gdy osad $CdCO_3$ i $Fe(OH)_3$ opadnie, sączy. Przesącz zakwasza się HCl (cz. d. a.), do słabo kwaśnego odczynu (wobec czerwieni Kongo), odparowuje do początku krystalizacji i oziębia do temp. 15—20 °C. Kryształy odsącza się i suszy w temperaturze nie przekraczającej 33 °C. Jeśli kryształy nie są białe, przekrystalizowuje się je z wody.

b. Bezwodny $CdCl_2$

1) Miesza się [1] ze sobą stężone roztwory zawierające 53,5 g NH_4Cl (cz.) i 228 g $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ (cz.). Mieszaninę odparowuje się, wydzielone białe kryształy podwójnej soli $CdCl_2 \cdot NH_4Cl$ odsącza i suszy w eksykatorze nad H_2SO_4, a następnie ogrzewa w temp. 600 °C w strumieniu suchego HCl, dopóki nie usunie się NH_4Cl. Pozostaje stopiony $CdCl_2$, który po ochłodzeniu krzepnie na białą, krystaliczną masę.

2) Do 20 g $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ w kulistej kolbie dodaje się 50 ml świeżo [2] przedestylowanego $SOCl_2$ o temp. pokojowej. Natychmiast zaczyna wydzielać się SO_2 i gazowy HCl. Gdy ustanie wydzielanie się gazów, nakłada się chłodnicę zwrotną i ogrzewa przez 1—2 godz, po czym po zmianie chłodnicy oddestylowuje się nadmiar $SOCl_2$ w próżni w strumieniu suchego N_2. Kolbę przenosi się do eksykatora próżniowego i pozostawia w nim nad topionym KOH przez 12 godz w celu usunięcia resztek $SOCl_2$. Preparat przechowuje się w naczyniu szczelnie zamkniętym.

3) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.) odparowuje się [3] dwukrotnie ze stęż. HCl (cz. d. a.) w kwarcowej parownicy. Otrzymany produkt 2 razy przekrystalizowuje się, częściowo odwadnia przez umieszczenie go na dłuższy okres czasu w próżniowym eksykatorze nad topionym KOH, który często zmienia się. Następnie preparat odwadnia się przez ostrożne ogrzewanie w strumieniu gazowego HCl. W strumieniu gazowego HCl 2 razy destyluje się i w końcu stapia w atmosferze czystego N_2.

4) $CdCl_2$ można też otrzymać [3] przez ogrzewanie Cd w temp. 450 °C w strumieniu gazowego HCl. Produkt oczyszcza się przez dwukrotną destylację w strumieniu HCl i stapia w atmosferze N_2.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 50 ml wody i 10 ml 5 n HNO_3, dodaje 50 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 3 ml nitrobenzenu, po czym silnie wstrząsa przez 1 min. Nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN w obecności $NH_4Fe(SO_4)_2$, wstrząsając po dodaniu każdej porcji 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n $AgNO_3 = 0{,}01142$ g $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być bezbarwny i przezroczysty.

3. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno być zmętnienia ani osadu.

4. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 oraz ogrzewa do wrzenia. Niebieska barwa nie powinna zniknąć całkowicie.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 166.
[2] A. R. Pray, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 153.
[3] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 501.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dalej postępuje się jak w przypadku badania na Al (str. 310).

6. Ołów. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody. Roztwór dzieli się na 2 równe części. Jedną z nich bada się za pomocą polarografu w zakresie od —0,2 do —0,5 V. Do drugiej części dodaje się 0,0025 mg Pb^{2+} i w ten sam sposób bada się za pomocą polarografu. Wysokość fali otrzymanej w pierwszej części roztworu nie może być większa od wzrostu fali w drugiej części.

7. Miedź. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 2 g kwasu cytrynowego, alkalizuje 5 n NH_4OH (ok. 8 ml), dodaje 1 ml 0,1-proc. roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i wytrząsa z $CHCl_3$, którego kolejno bierze się 5, 3 i 2 ml. Żółte zabarwienie połączonych ekstraktów nie może być ciemniejsze od zabarwienia ekstraktu uzyskanego w ten sam sposób z roztworu zawierającego 0,01 mg Cu^{2+}.

8. Cynk. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu i 0,5 g $NaNO_2$ w 5 ml wody, dodaje 5 ml roztworu buforowego [1] o pH 8,6 i 0,3 ml 0,13-proc. roztworu cynkonu w 0,02 n NaOH, miesza i zaraz obserwuje zabarwienie: powinno być czerwone lub różowofioletowe, lecz nie niebieskie.

9. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 100 ml wody. 10 ml roztworu przenosi się do mikroaparatu Kjeldahla, dodaje 5 ml 5 n NaOH wolnego od azotu i tak destyluje z parą wodną do odbieralnika, zawierającego 4 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl, aby uzyskać 50 ml destylatu w ciągu 6 min. Dodaje się do destylatu 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w 50 ml wody, zawierającej 0,01 mg NH_4^+, do której dodano 2 ml odczynnika Nesslera.

10. Metale alkaliczne i inne. 2 g sproszkowanego preparatu zwilża się 3 ml H_2SO_4 i ogrzewa, dopóki nie ustanie wydzielanie się dymów H_2SO_4, dodaje 1 ml H_2SO_4 i znowu ogrzewa do pojawienia się białych dymów, chłodzi, rozpuszcza w 100 ml wody, dodaje 10 ml 5 n H_2SO_4 i roztwór elektrolizuje w ciągu 30 min prądem o natężeniu 3—4 A, używając katody platynowej pokrytej miedzią. Kadm usuwa się z elektrody kw. azotowym i elektrodę ponownie miedziuje. Roztwór zobojętnia się 5 n NH_4OH, dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4 i dalej elektrolizuje w ciągu 15 min. Roztwór odparowuje się do sucha i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 2 mg.

11. Arsen. 5 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml 20-proc. HCl, dodaje 3 krople roztworu $SnCl_2$ (33-proc.) i oddestylowuje się 15 ml cieczy. Do destylatu dodaje się 45 ml wody, 3 krople roztworu $SnCl_2$ i przenosi do aparatu do oznaczania As (p. cynk metaliczny). Plama powinna odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

Kadmowy jodek

CdJ_2

Cadmium jodatum — Иодистый кадмий, иодид кадмия — Cadmium iodide — Cadmiumjodid

C. cz. 366,21

Własności

Bezbarwne, błyszczące kryształy, istniejące w 3 odmianach (wszystkie odmiany są heksagonalne i mają tę samą gęstość; są przykładem specjalnej wielopostaciowości zwanej politypią [2]). Gęstość 5,67 (5,70 wg danych rentgen.);

[1] 3,1 g H_3BO_3 i 3,72 g KCl rozpuszcza się w H_2O wolnej od CO_2, dodaje 12,0 ml 1 n NaOH i rozcieńcza wodą do 1 l.

[2] Szczegóły, p. np. Gmelin: Cadmium, Ergänzungsband, str. 546 i następne.

tt. 387 °C, tw. 787 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 78,6 g CdJ_2 w temp. 0 °C, a ok. 125 g w temp. 100 °C. W 100 ml metanolu rozpuszcza się 176 g CdJ_2 w temp. 20 °C, a w 100 ml etanolu 90 g. Rozpuszcza się także w eterze.

Gęstość roztworów w zależności od stężenia [1] jest następująca:

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
2	1,0153	10	1,0879	18	1,1709	35	1,3967
4	1,0328	12	1,1075	20	1,1937	40	1,4801
6	1,0507	14	1,1278	25	1,2546	45	1,5726
8	1,0690	16	1,1489	30	1,3219		

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-53/C-80048 [2]		GOST 8421-57		B. D. H	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
Zawartość CdJ_2 min., %	99,5	99,2	99,8	99,3	99,0	99,0
pH 5-proc. roztworu	⩾ 5	nie norm.			⩾ 5,5	5,0—6,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,03		0,005
2) chlorki i bromki (Cl)	0,02	0,04	0,002	0,005		0,003
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,001	0,005	0,01	0,005
4) jodany (JO_3)	wg przep. [3]	—	wg przep.		0,0006	
5) azot całkowity (N)	0,0025	0,005	0,0025	0,005		
6) cynk (Zn)	0,01	0,02	0,002	0,004		0,05
7) miedź (Cu)	0,001	0,002	0,005	0,005		
8) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,0005	0,0005	0,001	0,001
9) ołów (Pb)	0,005	0,02				0,005
10) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1	0,20
11) sód (Na)			0,0025	0,005		
12) wapń (Ca)			0,0025	0,0025		
13) magnez (Mg)			0,0015	0,003		

Otrzymywanie [4]

1) Wióry Cd lub gąbczasty kadm (uzyskany np. przez działanie Zn na roztwór $CdSO_4$) wstrząsa się z równoważną ilością przesublimowanego jodu i wodą lub gotuje z użyciem chłodnicy zwrotnej. Gdy ciecz odbarwi się, sączy się i odparowuje na łaźni wodnej. Kryształy suszy się przez 24 godz w temp. 100—150 °C w próżni nad P_2O_5. Wysuszony CdJ_2 destyluje się w strumieniu CO_2 wolnego od tlenu. Pary CdJ_2 kondensują się w długiej rurce szklanej, której koniec zakryty jest płótnem.

2) Roztwór wodny 15 cz. $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ i 20 cz. KJ odparowuje się do sucha i ekstrahuje gorącym, bezw. alkoholem. Z oziębionego roztworu wykrystalizowuje CdJ_2 w postaci bezbarwnych blaszek.

[1] Gmelin: Cadmium, Ergänzungsband, str. 565.
[2] Projekt nowelizacji.
[3] 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1 g kwasu cytrynowego (cz. d. a.) i 1 ml roztworu skrobi. W ciągu 30 min nie powinno wystąpić niebieskie zabarwienie.
[4] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 502.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość CdJ_2. 0,8 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i 50 ml 0,1 n $AgNO_3$. Nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN w obecności $NH_4Fe(SO_4)_2$. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,01831 g CdJ_2.

2. Roztwór, siarczany, metale alkaliczne i inne. Badania przeprowadza się tak samo jak w przypadku $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$.

3. Jodany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1 g kwasu cytrynowego i 1 ml 1-proc. roztworu skrobi. Nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

4. Żelazo. Do 1 g CdJ_2 w kwarcowej parownicy dodaje się 3 ml stęż. H_2SO_4, odparowuje do sucha i praży. Pozostałość zwilża się 3 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się na gorąco w 1 ml 5 n HCl i 10 ml wody, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dalej postępuje się jak w przypadku badania Al (str. 310).

Kadmowy octan

$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

Cadmium aceticum — Уксуснокислый кадмий, ацетат кадмия — Cadmium acetate — Cadmiumacetat

C. cz. 266,52

Własności

Bezbarwne, przezroczyste kryształy o gęstości 2,01. Bardzo dobrze rozp. w wodzie i alkoholu, nierozp. w eterze. Przez ogrzewanie w próżni do temp. 130—140 °C uzyskuje się sól bezwodną o gęstości 2,34 i tt. ok. 250 °C (z częściowym rozkładem).

Wymagania techniczne

	RN-61/MPCh/-1921		GOST 5824-51		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99	98	99,5	98	99	
pH 5-proc. roztworu	6,7—7,3	—			6,7—7,3	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02	0,003	0,005		0,01
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,002	0,005	0,001	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005
4) azot ogólny (N)	0,004	0,006	0,002	0,004	0,004[1]	0,002[1]
5) siarczki (S)	0,002	—				0,002
6) ołów (Pb)	0,005	0,02	wg przep.[2]		0,01	0,005
7) miedź (Cu)	0,001	0,005				0,002
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,0005	0,0012	0,001	0,0005
9) cynk (Zn)	0,005	0,02	0,005	0,01	0,005	0,01
10) substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)	0,01	0,02	0,005	0,01 (Al)		0,005 (Al)
11) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,15	0,3	0,05	0,2	0,1	

[1]) Jako azotany (NO_3).

[2]) Wykrywanie Pb, Cu i Bi: 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml 30-proc. CH_3COOH, sączy i do przesączu dodaje 10 ml 25-proc. NH_4OH. Po upływie 15 min roztwór nie powinien mieć odcienia niebieskiego ani opalizować. Do porównania służy roztwór tak samo przyrządzony, tylko zamiast amoniaku dodaje się wodę.

Otrzymywanie [1]

1) 85 ml 30-proc. CH_3COOH (ch. cz.) ogrzewa się do temp. 60—70 °C i małymi porcjami dodaje 29 g CdO. Przy końcu rozpuszczania dobrze miesza się. Ogrzewa się przez 30—40 min, sączy przez gęsty sączek i odparowuje w temp. 70—80 °C do gęstości 1,61—1,62. Ponieważ sól ta łatwo tworzy roztwory przesycone, należy wykonać próbę na krzepliwość: próbka cieczy powinna skrystalizować się w ciągu 15 min. Gęstą ciecz miesza się i pozostawia do następnego dnia. Kryształy odsącza się, przemywa małą ilością zimnej wody i suszy na papierze pergaminowym w temp. pokojowej. Uzyskuje się 42—55 g preparatu cz. d. a. (70—90%).

2) Do przesączonego roztworu 70 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (cz.) w 400 ml wody dodaje się 6 ml lod. CH_3COOH (ch. cz.) i 30 g metalicznego Cd i mieszając ogrzewa do temp. 30—40 °C.

Gdy reakcja dobiegnie do końca (próbka roztworu w ilości 5 ml po dodaniu 5 ml H_2SO_4 (1,11) nie powinna w ciągu 30 min ani mętnieć, ani zawierać osadu $PbSO_4$), sączy się, przesącz odparowuje do gęstości 1,77 i krystalizuje jak w metodzie 1. Uzyskuje się 45 g preparatu cz. (90%).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 4 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml wody, dodaje 2 g $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ i miareczkuje 1 n NaOH, silnie wstrząsając i używając tymoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,17768 g $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

$$4\,Cd(CH_3COO)_2 + Na_2SO_4 + 6\,NaOH = 4\,CdO \cdot SO_3 + 8\,CH_3COONa + 3\,H_2O$$

2. Roztwór, siarczany, azotany, żelazo, cynk. P. badanie $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Ołów. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 15 ml 5 n H_2SO_4, gotuje, dopóki nie zniknie zapach CH_3COOH, rozcieńcza do 100 ml, dzieli na 2 równe części i postępuje dalej jak przy badaniu $CdCl_2$.

5. Metale alkaliczne i inne. 2 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 10 ml 5 n H_2SO_4 i postępuje dalej, jak przy badaniu $CdCl_2$ (zaczynając od słów „i roztwór elektrolizuje").

Kadmowy siarczan

$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$

Cadmium sulfuricum — Сернокислый кадмий, сульфат кадмия — Cadmium sulphate (sulfate) — Cadmiumsulfat

C. cz. 256,50

Własności

Duże, bezbarwne, przezroczyste, jednoskośne kryształy o gęstości 3,084 (20 °C). Ogrzewane w suchym powietrzu w temp. 80 °C przechodzą w $CdSO_4 \cdot H_2O$ (dehydratacja zaczyna się w temperaturze ok. 40 °C), a ogrzewane do temp.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 165.

200 °C stają się bezwodne. Rozpuszczalność w 100 g wody w różnych temperaturach podano niżej:

temp., °C	0	20	40	60	80
bezw. $CdSO_4$, g	75,75	76,86	79,26	81,9	84,6

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [1] jest następująca:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
2	1,0182	10	1,1023	18	1,1982	30	1,3714
4	1,0383	12	1,1250	20	1,2243	35	1,4551
6	1,0590	14	1,1485	25	1,2940	40	1,5470
8	1,0803	16	1,1729				

$CdSO_4$ jest bardzo mało rozp. w alkoholu metylowym i etylowym.

Wymagania techniczne

Gatunek	RN-61/MPCh/-1922 Cz. d. a.	RN-61/MPCh/-1922 Cz.	GOST 4456-56 Ch. cz.	GOST 4456-56 Cz. d. a.	GOST 4456-56 Cz.	B.D.H. AnalaR	Merck zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99	98	81—81,3[2]	80,5	80,5	99	
pH 5-proc. roztworu	4,5—6	—				⩾5,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,003	0,005	0,0005	0,005
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,005	0,002	0,002	0,005		0,001
3) azotany (NO_3)	0,005	0,01	0,002[3]	0,004[3]	0,006[3]	0,002	0,002
4) amon (NH_4)	0,01	0,02				0,01	
5) ołów (Pb)	0,02	0,05	0,005	0,01	0,02	0,01	0,005
6) miedź (Cu)	0,001	0,005	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,002
7) tal (Tl)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,02		
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,0002	0,0005	0,0005	0,001	0,0005
9) żelazo i glin (R_2O_3)	0,05	0,1					
10) glin (Al)			brak	0,01	0,01		0,001
11) cynk (Zn)	0,005	0,02	0,002	0,002	0,004	0,005	0,01
12) arsen (As)	0,0001	0,0002	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	
13) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2				0,1	0,25
sód (Na)			0,005	0,01	0,015		
wapń (Ca)			0,005	0,01	0,015		
magnez (Mg)			0,003	0,006	0,01		

Otrzymywanie [4]

1) 8 ml H_2SO_4 (1,84; ch. cz.) rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 15 g granulowanego Cd i po kropli 3 ml HNO_3 (1,4; cz.) lub 10 ml 30-proc. H_2O_2. Mieszaninę ogrzewa się do temp. 70 °C, aż ustanie rozpuszczanie się metalu.

[1] D'Ans i Lax, str. 806.
[2] Zawartość bezwodnego $CdSO_4$.
[3] Azot ogólny (N).
[4] Kariakin i Angiełow, str. 162.

Powinna ona mieć odczyn obojętny względem czerwieni Kongo i zawierać część nierozpuszczonego Cd. Do roztworu dodaje się 0,5—1 g $CdCO_3$ w celu strącenia żelaza, ogrzewa jeszcze przez 5—10 min, sączy, a przesącz odparowuje pod wyciągiem do sucha, mieszając pod koniec odparowywania. Kryształy rozciera się i praży w celu usunięcia HNO_3. Po ochłodzeniu dodaje się do każdych 100 g wyprażonego produktu 23 ml wody i 3,5 ml alkoholu. Miesza się dokładnie, odsącza kryształy, przemywa je alkoholem i suszy w ciepłym miejscu. Uzyskuje się 21 g preparatu cz. d. a. (60%).

Jeśli użyto H_2O_2 zamiast HNO_3, nie trzeba odparowywać roztworu do sucha i prażyć. Roztwór odparowuje się do początku krystalizacji, zakwasza H_2SO_4 do odczynu kwaśnego (czerwień metylowa), chłodzi, dodaje 20 ml alkoholu, miesza, odsącza kryształy i suszy je w temp. 30 °C.

Jeśli potrzebny jest bardziej czysty preparat, przekrystalizowuje się go z wody do oznaczania przewodnictwa.

2) Do roztworu 100 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 300 ml gorącej wody dodaje się płytkę metalicznego Cd (60 g), zawieszoną na miedzianym drucie. Roztwór utrzymuje się w temp. 80—90 °C przez 2 dni, aż zniknie niebieskie zabarwienie roztworu. Miesza się (rzadko), oczyszcza płytkę z wydzielonej Cu i uzupełnia wyparowaną wodę. Roztwór pozostawia się jeszcze na 3 dni. Gdy jest wyraźnie brunatny (wskutek zanieczyszczeń związkami Fe), sączy się, dodaje do przesączu 1 ml 30-proc. H_2O_2 i ogrzewa, aż strąci się $Fe(OH)_3$. Dodaje się 1 g węgla aktywowanego i po kilku minutach sączy. Przesącz ogrzewa się do temp. 80—90 °C z niewielką ilością kadmu i ponownie sączy. Przesącz odparowuje się dopóty, dopóki nie wydzieli się duża ilość kryształów, chłodzi, odsącza kryształy i przemywa je 1—2 ml wody.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 3 g preparatu rozpuszcza się w 150 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH, silnie wstrząsając i używając tymoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,17100 g $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$.

2. Roztwór, azotany, żelazo, ołów, miedź, cynk, amon. P. badanie $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$.

3. Chlorki. Bada się jak $CdCl_2$; bierze się 2 g preparatu.

4. Metale alkaliczne i inne. Jak w przypadku $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

5. Arsen. 10 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml 20-proc. HCl, dodaje 3 krople 33-proc. $SnCl_2$ (str. 261) i oddestylowuje 15 ml cieczy. Do destylatu dodaje się kilka kropli wody bromowej (str. 167), usuwa nadmiar Br_2 kilku kroplami $SnCl_2$, dodaje 45 ml wody i oznacza As (str. 244). Plama może odpowiadać maks. $2 \cdot 10^{-6}$ g As.

Kadmowy siarczek

CdS

Cadmium sulfuratum — Сернистый кадмий, сульфид кадмия — Cadmium sulphide (sulfide) — Cadmiumsulfid

C. cz. 144,46

Własności

Cytrynowo- lub pomarańczowożółty proszek o gęstości 4,82. Krystalizuje w układzie regularnym lub heksagonalnym. Daje się sublimować w tempera-

turze powyżej 1000 °C (prężność pary CdS w temp. 1000 °C wynosi 9,13 mm Hg). W wodzie nierozp. (w 100 g wody rozpuszcza się 0,13 mg CdS w temp. 18 °C). Rozpuszcza się w stęż. lub gorących, niezbyt rozc. kwasach mineralnych.

Wymagania techniczne

	TWT/POCh/Wyr/38/63	TY MXП 2718-53 Sojuzchimexport
Gatunek	Cz.	Cz.
Zawartość CdS min., %	98,0	95
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) wolna siarka (S)	0,2	
2) chlorki (Cl)	0,005	
3) siarczany (SO_4)	0,1	
4) substancje nierozp. w HCl		0,05
5) straty suszenia		0,5
6) azot całkowity (N)	0,02	0,05
7) żelazo (Fe)	0,005	
8) ołów (Pb)	0,005	
9) miedź (Cu)	0,005	
10) metale alkaliczne (siarczany)	0,2[1])	1,5

Otrzymywanie

Przez roztwór $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (cz. d. a), w podwójnie destylowanej wodzie[2]) przepuszcza się czysty H_2S. Osad przemywa się dopóty, dopóki nie usunie się siarczanów. Z roztworu CH_3COOH otrzymuje się osad barwy żółtej, z amoniakalnego zaś roztworu strąca się osad pomarańczowy.

Kadmowy tlenek

CdO

Cadmium oxydatum — Окись кадмия — Cadmium oxide — Cadmiumoxyd

C. cz. 128,40

Własności

Brunatny proszek o gęstości 8,164 (wg danych rentgenowskich). Barwa proszku jest zależna od sposobu otrzymania i zmienia się odwracalnie po ogrzaniu. CdO zaczyna sublimować w temperaturze ok. 900 °C. W wodzie nie rozpuszcza się, rozpuszcza się w rozc. kwasach oraz powoli w amoniaku.

[1]) Oprócz tego do: 0,0001% Ni, 0,0005% As i po 0,001% i Mn i Co.
[2]) K. Kamm: *Ann. Phys.* [5] **30**, 333 (1937).

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-63/MPCh/N-986		TYMXП	3150.55	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość CdO min., %	99,0	98,5	99	98,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w kwasach	0,1	0,15	0,01	0,02	0,05
2) chlorki (Cl)	0,002	0,004	0,01	0,025	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,01	0,02	0,20
4) azotany (NO_3)					0,003
5) azot ogólny (N)	0,004	0,008			
6) ołów (Pb)	0,02	0,05			0,01
7) miedź (Cu)	0,003	0,006			0,005
8) żelazo (Fe)	0,01	0,02	0,005	0,02	0,002
9) cynk (Zn)	0,01	0,02	0,005	0,01	
10) substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)	0,02	0,05			
11) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,3	0,5	0,4	0,8	0,20
12) arsen	0,0001	0,0002			

Otrzymywanie

1) Do 5-proc. roztworu Cd $(NO_3)_2$ (cz.) dodaje się nieco [1] NH_4OH (cz. d. a.) i strąca kadm nadmiarem $(NH_4)_2CO_3$ (cz.). Osad przemywa się 5-krotnie dużymi ilościami wody przez dekantację, sączy, przemywa na sączku i suszy. Wysuszony $CdCO_3$ rozciera się i praży w piecu elektrycznym w temp. 500—600 °C w platynowym tyglu do stałego ciężaru.

2) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.) suszy się [2] najpierw na łaźni wodnej, a następnie na piaskowej, podwyższając stopniowo temperaturę dopóty, dopóki nie przestaną wydzielać się tlenki azotu. Pozostałość rozciera się i praży w temp. 500—600 °C.

Kadmowy węglan

$CdCO_3$

Cadmium carbonicum — Углекислый кадмий, карбонат кадмия — Cadmium carbonate — Cadmiumcarbonat

C. cz. 172,41

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 4,258 (4 °C). Podczas ogrzewania rozkłada się [3], przy czym prężność rozkładowa w temp. 321 °C wynosi 77 mm Hg, a w temp. 357 °C — już 760 mm Hg. W wodzie jest słabo rozp. Rozpuszcza się w kwasach.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 161; Vanino, t. I, str. 563.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 161.
[3] Rozkłada się na $CdO + CO_2$ bez tworzenia produktów pośrednich (zasadowych węglanów).

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-840		GOST 6261-52		B. D. H.
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość $CdCO_3$ min., %	98,0	97,0	98	97	62—66[1])
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w HCl	0,01	0,02	0,01	0,02	
2) chlorki (Cl)	0,001	0,01	0,01	0,03	0,02
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,01	0,02	0,02
4) azot ogólny (N)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5[2])
5) ołów (Pb)	0,002	0,01	0,025	0,05	
6) miedź (Cu)	0,002	0,01	wg przep.[3])		
7) żelazo (Fe)	0,002	0,01	0,005	0,01	
8) cynk (Zn)	0,005	0,01	0,005	0,01	
9) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5

Otrzymywanie

Do ogrzanego do wrzenia[4]) roztworu 275 g $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (ch. cz.) w 800 ml wody wlewa się małym strumieniem, mieszając przy tym, podgrzany do temp. 40—50 °C roztwór 200 g $(NH_4)_2CO_3$ (cz. d. a.) w 1 l wody. Osad przemywa się przez dekantację 30—40 razy gorącą wodą, przy czym do ostatnich przemywań dodaje się nieco $(NH_4)_2CO_3$, gdyż w przeciwnym razie osad zbyt powoli osiada. W końcu osad przemywa się 2 razy gorącą wodą, odsącza i suszy przez 3 godz w temp. 120—150 °C. Uzyskuje się 175—180 g preparatu cz. d. a.

Jeśli do roztworu soli kadmowej od razu wleje się[5]) roztwór $(NH_4)_2CO_3$, doda tyle amoniaku, aby osad rozpuścił się (tworzy się $Cd(NH_3)_4CO_3$), i roztwór będzie się ogrzewać w otwartym naczyniu na łaźni wodnej, to otrzyma się $CdCO_3$ w postaci błyszczących kryształków. $CdCO_3$ powstaje wówczas na skutek rozkładu związku kompleksowego.

Kobalt

Co

Cobaltum — Кобальт — Cobalt — Kobalt

C. at. 58,93

Własności

Szary, twardy, ferromagnetyczny i ciągliwy metal, krystalizujący w układzie heksagonalnym i regularnym. W postaci proszku jest barwy czar-

[1]) Zawartość Cd.
[2]) Azotany (NO_3).
[3]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody i 10 ml HCl (1,12), dodaje 20 ml 25-proc. NH_4OH i miesza. Roztwór nie powinien mieć niebieskiego odcienia w porównaniu z roztworem 5 g preparatu w 10 ml HCl i 20 ml wody.
[4]) Kariakin i Angiełow, str. 164.
[5]) F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 505.

nej. Gęstość ok. 8,9 dane z literatury wahają się od 8,75 do 8,925), tt. 1490 °C, tw. 3185 °C (pod ciśnieniem 10 mm Hg wrze w temp. 2195 °C). Nie ulega zmianie na powietrzu i w wodzie (w temp. pokojowej). Łatwo rozpuszcza się w rozc. HNO_3 (stęż. HNO_3 pasywuje go), wolno w HCl lub w zimnym H_2SO_4.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/H-18019[1]) Co O	GOST 123-57[2]) K O[3])	K 1
Zawartość Co min., %	99,25	99,98	99,25
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) węgiel (C)	0,05	0,005	0,03
2) siarka (S)	0,005	0,001	0,004
3) mangan (Mn)	0,15	0,001	0,07
4) żelazo (Fe)	0,2	0,003	0,2
5) nikiel (Ni)	0,3	0,005	0,3
6) miedź (Cu)	0,05	0,001	0,04
7) arsen (As)	0,002	0,0005	0,002

Otrzymywanie [4])

Z roztworu soli kobaltawej strąca się kobalt na zimno jako szczawian kobaltawy, suszy w temp. 120 °C, po czym szybko podwyższając temp., redukuje przez 6 godz wodorem. Po ochłodzeniu otrzymaną masę proszkuje się i ponownie redukuje. Metal otrzymuje się w postaci proszku, który przechowuje się w naczyniach szklanych pod warstwą alkoholu.

Zamiast szczawianu kobaltawego można użyć CoO lub Co_3O_4 i redukować wodorem w temp. 500 °C. Należy przy tym pamiętać, że czystość uzyskanego metalu zależy od czystości użytych surowców.

Kobaltawo-kobaltowy tlenek

Co_3O_4

Cobaltum oxydato-oxydulatum — Закись-окись кобальта — Cobalto-cobaltic oxide, cobaltosic oxide — Kobalt (II, III)-oxyd, Kobaltoxydoxydul

C. cz. 240,80

Własności

Czarny lub stalowoszary proszek krystaliczny o gęstości 6,073. Ogrzany powyżej temp. 905 °C na powietrzu przechodzi w CoO. Rozpuszcza się w stęż. H_2SO_4, bardzo powoli w HCl i HNO_3. Pod wpływem H_2, CO, C, Al ulega redukcji do metalu.

[1]) Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-/H-04211 do H-04220.

[2]) Danych dla K 2 i K 3 nie podaję. GOST 9721-61 podaje wymagania techniczne dla PK 1 (99,2% Co) i PK 2 (98,2% Co) (kobaltu w proszku do ceramiki metalowej). Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 8776-58 i GOST 741-58.

[3]) Gatunek KO może jeszcze zawierać Mg, Si, P, Al i Zn najwyżej po 0,001% oraz Cd, Pb, Sn i Bi najwyżej po 0,0003%.

[4]) O. Glemser, p. Brauer, tłum. ros., str. 694; p. też Supniewski, str. 612. Oczyszczanie Co przez elektrolizę p. Brauer, t. II, str. 1319.

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/FOCh/Odcz/38/59 Cz. d. a.
Zawartość Co, %	73,0—75,0 %
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w HCl	0,02
2) chlorki (Cl)	0,01
3) siarka całkowita (SO_4)	0,01
4) azot całkowity (N)	0,01
5) metale ciężkie (Cu)	0,01
6) żelazo (Fe)	0,003
7) nikiel (Ni)	0,005
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1

Otrzymywanie [1]

Przez ogrzewanie węglanu kobaltawego do temp. 700 °C w ciągu 1 godz otrzymuje się Co_3O_4. Preparat ten można także otrzymać przez ogrzewanie CoO na powietrzu lub w tlenie do temp. 100—400 °C. Również przez prażenie $Co(OH)_3$ otrzymuje się Co_3O_4.

Kobaltawo-uranylowy octan

$Co(UO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 7H_2O$

Cobaltum-uranylium aceticum — Уксуснокислый кобальт-уранил — Cobalt-uranyl acetate, cobalt uranium acetate — Kobalt-uranylacetat

C. cz. 1079,36

Własności

Żółtozielone kryształy, które po ogrzaniu do 130 °C barwią się fioletowo i stają się prawie bezwodne. W wodzie dobrze rozp. Roztwory wodne fluoryzują.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1962) Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	97,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,01
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,004	0,02
4) metale alkaliczne	0,1	0,3

Otrzymywanie

1) Miesza się sole proste w stosunku równoważnikowym [2], roztwór odparowywuje, a kryształy przekrystalizowuje w obecności CH_3COOH.

2) Przyrządzanie roztworu (wg Rosina)

Roztwór A		*Roztwór B*	
Octan uranylowy	20 g	Octan kobaltawy	100 g
Kwas octowy lod.	15 ml	Kwas octowy lod.	15 ml
Woda	do 250 ml	Woda	do 250 ml

[1] Gmelin, Nr systematyczny **58** (kobalt), cz. A., str. 231.
[2] P. Weselsky: *Ber. Wien. Akad.* **30**, 207 (1858).

Sole rozpuszcza się w wodzie, dodaje lod. kw. octowy i rozcieńcza wodą do 250 ml. Oba roztwory miesza się, pozostawia na noc i sączy, jeśli zachodzi potrzeba. Odczynnik służy do oznaczania sodu.

Kobaltawy azotan

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Cobaltum nitricum — Азотнокислый кобальт, нитрат кобальта — Cobalt (cobaltous) nitrate — Kobaltnitrat

C. cz. 291,03

Własności

Czerwone, jednoskośne kryształy o gęstości 1,883, topniejące w temp. 55,5 °C we własnej wodzie krystalizacyjnej. Przy dalszym ogrzewaniu stop traci wodę i zmienia barwę z czerwonej przez niebieską na zieloną. Po dłuższym ogrzewaniu pozostaje tylko CoO.

W 100 g wody rozpuszcza się 84,0 g w temp. 0 °C, 161,3 g w temp. 55 °C i 338,7 g bezwodnej soli w temp. 91 °C. Sól ta rozpuszcza się także w alkoholu.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [1] podano poniżej

%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}
1	1,007	8	1,067	14	1,123	20	1,184
2	1,015	10	1,085	16	1,143	25	1,240
4	1,032	12	1,104	18	1,163	30	1,300
6	1,049						

Wymagania techniczne

	ZN-62/MPCh/N-963		GOST 4528-50		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ min., %	99,0	97,0	98,5	97	97,5	
pH 5-proc. roztworu					⩾3,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,01
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,001	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,005	0,01	0,01	0,005
4) metale ciężkie (Cu)	0,001	0,01	0,005	0,01		0,001[2]
5) miedź (Cu)						0,001
6) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,0005	0,001	0,003	0,001
7) cynk (Zn)	0,005	0,02	0,02	0,05	0,005	0,005
8) nikiel (Ni)	0,05[3]	0,2	0,02[4]	0,2	0,01	[5]
9) mangan (Mn)						0,005
10) amon (NH_4)					0,05	
11) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1	0,1

[1] J. D'Ans i E. Lax, str. 804.
[2] Jako Pb.
[3] Preparat „bez niklu" zawiera najwyżej 0,002% Ni.
[4] Preparaty „bez niklu" zawierają najwyżej 0,005% Ni.
[5] Preparat „bez niklu" zawiera najwyżej 0,001% Ni.

Kobaltawy azotan

Otrzymywanie [1]

1) Do gorącego (75—85 °C) roztworu 525 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a.) w 750 ml wody dodaje się pod wyciągiem małymi porcjami 300 g Co_2O_3 (bez Ni). Gdy reakcja osłabnie, dodaje się 12—18 ml formaliny porcjami po 2—3 ml. Roztwór stopniowo staje się przezroczysty. Ogrzewa się jeszcze przez 30 min, sączy i przesącz odparowuje do początku krystalizacji. Oziębia się do temp. 5—10 °C, odsącza wydzielone kryształy, przemywa wodą (40—50 ml) i suszy w porcelanowej parownicy, stopniowo podwyższając temp. do 35—45 °C. Uzyskuje się ok. 500 g preparatu „cz. d. a. bez niklu".

2) $Co(OH)_2$ („cz. d. a. bez niklu"), otrzymany z 150 g Co, rozpuszcza się w HNO_3 (1,4; ch. cz.). Kwas wlewa się powoli przy stałym mieszaniu, aż odczyn roztworu stanie się słabo kwaśny (wobec czerwieni Kongo), do czego potrzeba 310 do 325 ml HNO_3. Roztwór ogrzewa się do temp. 70—80 °C, mieszając dodaje się 5 ml 30-proc. H_2O_2 w celu zredukowania $Co(OH)_3$ utworzonego w małej ilości, sączy na gorąco i pozostawia do krystalizacji w temp. pokojowej. Kryształy odsącza się i nie susząc przenosi do szczelnie zamykanego słoja. Otrzymuje się ok. 450 g preparatu „cz. d. a. bez niklu". Z ługu pokrystalicznego uzyskuje się jeszcze pewną ilość kryształów.

3) Preparat można także otrzymać przez odparowywanie roztworu $CoCO_3$ w HNO_3.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 4 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. 25 ml 0,1 n $K_3[Fe(CN)_6]$ rozpuszcza się w 100 ml 5 n NH_4OH, do którego dodano 5 g kw. cytrynowego, dodaje 25 ml eteru naftowego (tw. 100—120 °C) i miareczkuje potencjometrycznie roztworem $Co(NO_3)_2$, stosując układ złożony z czystej blaszki Pt i elektrody kalomelowej i stale energicznie mieszając. Punkt końcowy przypada w pobliżu +20 mV różnicy potencjałów (elektroda kalomelowa jest ujemna). 1 ml 0,1 n $K_3Fe(CN)_6 = 0{,}02910$ g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

2. Roztwór. Gdy rozpuści się 25 g preparatu w wodzie, uzyskując 250 ml roztworu, powinien on być różowy i przezroczysty.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$ — nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 0,5 g ZnO i gotuje w ciągu 1 min. Sączy się (pompka wodna) i przemywa wodą. Osad rozpuszcza się w 4 ml 5 n HCl i 50 ml wody, dodaje 0,5 g ZnO i gotuje przez minutę. Sączy się jak poprzednio i przemywa wodą. Osad znów rozpuszcza się w 5 ml 5 n HCl i rozcieńcza wodą do 150 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się cieczy. Zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia pojawiającego się, gdy w ten sam sposób postąpi się z 10 ml wody zawierającej 0,01 mg Fe^{3+}.

6. Cynk. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 5 ml 7,5 m NH_4SCN i ekstrahuje 15 ml eteru. Odparowuje się eter z ekstraktu eterowego i do pozostałości ostrożnie dodaje 0,5 ml HNO_3. Gdy ustanie burzliwa reakcja, odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 1 kropli 5 n HCl i 4 ml wody, gotuje i sączy. Do przesączu dodaje się 2—3 ml 1,5 m KCN, aż wydzielony osad rozpuści się. Przez

[1] Kariakin i Angiełow, str. 309.

roztwór przepuszcza się strumień powietrza przez 5 min, dodaje 2 ml formaliny i 2 krople stęż. HCl. Po upływie godziny nie powinno być zmętnienia ani osadu.

7. Nikiel. 2 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml 10-proc. NH_4SCN i roztwór dzieli się na 2 równe części. Jedną z nich bada się polarograficznie w zakresie —0,4 do —0,8 V. Do drugiej dodaje się 0,1 mg Ni^{2+} i w ten sam sposób bada polarograficznie. Wysokość fali uzyskanej podczas badania pierwszej części nie może być większa od przyrostu wysokości fali uzyskanej podczas badania drugiej części roztworu.

8. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 100 ml wody. 20 ml roztworu przenosi się do mikroaparatu Kjeldahla, dodaje 5 ml 5 n NaOH (bez azotu) i destyluje z parą wodną do odbieralnika, zawierającego 1 ml 0,1 n HCl i 4 ml wody, tak aby otrzymać łącznie 50 ml destylatu w ciągu ok. 6 min. Do 5 ml destylatu dodaje się 45 ml wody i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+, do której dodano 2 ml odczynnika Nesslera.

9. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 5 g NH_4Cl i 5 ml 5 n NH_4OH i strąca Co za pomocą H_2S. Sączy się, przesącz odparowuje do sucha, zwilża H_2SO_4, słabo praży i waży. Osadu nie powinno być więcej niż 2 mg.

Kobaltawy chlorek

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ $CoCl_2$

Cobaltum chloratum — Хлористый кобальт, хлорид кобальта — Cobalt (cobaltous) chloride — Kobalt (II)-chlorid, Kobaltdichlorid

C. cz. 237,93. C. cz. 129,84

Własności

Czerwone, o odcieniu lekko fioletowym, jednoskośne kryształy o gęstości 1,924 (20 °C). Ogrzane do temperatury ok. 50 °C tracą w ciągu 4 godz 4 cząsteczki wody, a ogrzane do temp. 80—90 °C tworzą $CoCl_2 \cdot H_2O$ o barwie fioletowej. Ostatnią cząsteczkę wody tracą dopiero w temp. 110—140 °C. Bezwodny $CoCl_2$ ma barwę jasnoniebieską, gęstość 3,367 (25 °C), tt. 735 °C, tw. 1049 °C. Na powietrzu chłonie wilgoć i tworzy $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. W 100 g wody rozpuszcza się 45,66 g bezw. $CoCl_2$ w temp. 0 °C, a 107,5 g w temp. 100 °C.

Bezwodny $CoCl_2$ rozpuszcza się dobrze w alkoholu metylowym (38,5 g w 100 g metanolu w temp. 20 °C), tworząc czerwonofioletowy roztwór, podczas gdy rozpuszczony w alkoholu etylowym (54,4 g w 100 g etanolu w temp. 20 °C) i w innych alkoholach tworzy roztwory niebieskie. Rozpuszcza się także w eterze i acetonie (i szeregu innych rozpuszczalników org.); nie rozpuszcza się w CCl_4.

Stężone roztwory wodne są barwy czerwonej, lecz stają się niebieskie po ogrzaniu lub po dodaniu alkoholu albo stęż. HCl. Gęstość roztworów wodnych [1] w zależności od stężenia wynosi:

%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}
1	1,008	6	1,055	12	1,116	18	1,182
2	1,017	8	1,075	14	1,137	20	1,205
4	1,036	10	1,095	16	1,159		

[1] J. D'Ans i E. Lax, str. 804.

Kobaltawy chlorek

Wymagania techniczne dla $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

Gatunek	ZN-61/MPCh/N-946		GOST 4525-48[1]		B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99—101,0	98—102	99	97	97,5	
pH 5-proc. roztworu, min.					⩾3,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,01	0,03		0,01
2) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,02	0,01	0,005
3) azot ogólny (N)	0,005	0,01				
4) metale ciężkie (Cu)	0,005	0,01	0,005	0,01		0,003
5) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,0005	0,002	0,003	0,001
6) cynk (Zn)	0,005	0,02	0,02	0,06	0,005	0,0025
7) nikiel (Ni)	0,15[2]	0,25	0,05	0,2	0,012	0,005
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1	0,1[3]

Otrzymywanie

1) 150 g techn. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ i 150 g techn. NH_4Cl rozpuszcza się[4] w 600 ml wody. Do roztworu dodaje się 450 ml NH_4OH (0,91) i w ciągu 6—8 godz przepuszcza silny strumień powietrza, dodaje 150 g $(NH_4)_2CO_3$ i znowu w ciągu 6—8 godz przepuszcza powietrze, podwyższając przy tym stopniowo temperaturę do 90 °C. Zachodzi reakcja

$$4\,CoCl_2 + 4\,NH_4Cl + 16\,NH_3 + O_2 = 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2\,H_2O$$

Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej (*wyciąg!*), dodaje HCl do odczynu silnie kwaśnego (80—120 ml), znowu odparowuje i pozostawia na noc. Kryształy odsącza się, przemywa 2 razy rozc. HCl (cz. d. a.; 1 : 4) porcjami po 25 ml i suszy na szkle przez 10—12 godz w temp. 30—45 °C.

Do ługu pokrystalicznego dodaje się 150 ml NH_4OH (0,91), przepuszcza powietrze (p. wyżej), dodaje 30 g $(NH_4)_2CO_3$ i znowu przepuszcza powietrze, ogrzewając jak poprzednio. Roztwór odparowuje się, zakwasza HCl, odparowuje do wytworzenia grubej warstwy kryształów, odsącza kryształy i przemywa je jak poprzednio. Razem otrzymuje się 150—170 g $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. W celu oczyszczenia rozpuszcza się 150 g otrzymanego związku w 150 ml wody i 150 ml NH_4OH (0,91), gotuje przez 5 min, sączy, dodaje do przesączu 120 ml HCl (cz. d. a.; 1,19) i odparowuje, aż wydzieli się gruba warstwa kryształów. Po oziębieniu odsącza się kryształy, przemywa 2 razy HCl (cz. d. a.; 1 : 4) porcjami po 25 ml i suszy na szkle w temp. 30—45 °C.

Sól kompleksową umieszcza się w porcelanowej parownicy i pod wyciągiem silnie ogrzewa na łaźni piaskowej. Sól najpierw topi się, a później stopniowo krzepnie, tworząc grudki. Zachodzi rozkład soli: $6[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 = 6\,CoCl_2 + 6\,NH_4Cl + N_2 + 22\,NH_3$. Grudki rozdrabnia się na ziarna 4—5 mm, praży w temp. ok. 400 °C, rozciera na proszek i ponownie praży dopóty, dopóki masa nie przestanie dymić (ulatnia się NH_4Cl). Proszek $CoCl_2$ po ochłodzeniu rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody, sączy i po dodaniu 0,5 ml

[1] Ze zmianami z kwietnia 1954. Preparaty zawierające do 0,002% Ni noszą nazwę „bez niklu".
[2] Preparat „bez niklu" zawiera najwyżej 0,002% Ni.
[3] Oprócz tego zawiera: mangan (Mn) do 0,0005% i ołów (Pb) do 0,002%.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 317.

stęż. HCl (cz. d. a.) odparowuje do początku krystalizacji. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy. Z ługu pokrystalicznego przez odparowanie uzyskuje się jeszcze pewną ilość kryształów. Uzyskany preparat jest, cz. d. a. bez niklu".

2) Do 1 l HCl (1,19; cz. d. a.) wlewa [1] się 400 ml wody, a następnie mieszając dodaje się małymi porcjami 120 g Co_2O_3 (bez niklu). Ogrzewa się na łaźni wodnej i dodaje małymi porcjami jeszcze 230 g Co_2O_3. Roztwór sączy się, do przesączu dodaje 10 ml HCl, odparowuje do utworzenia się warstwy kryształów i chłodzi. Kryształy rozdrabnia się, przemywa 100 ml wody, odsącza i często mieszając suszy na szkle w temp. 35—45 °C przez 3—4 godz, aż otrzyma się suche, rozsypujące się kryształy. Uzyskuje się preparat „cz. d. a. bez niklu" z wydajnością do 98%.

3) Preparat „cz. d. a. bez niklu" można też otrzymać [1] przez rozpuszczenie $Co(OH)_2$ (cz. d. a. bez niklu) w HCl (cz. d. a. 1,19). Słabo kwaśny roztwór sączy się, odparowuje do gęstości 1,46—1,47 i pozostawia do wykrystalizowania się soli. Kryształy odsącza się, a ług dalej przerabia. Wydajność wynosi 80—83%.

4) Bezwodny $CoCl_2$. W pochyło ustawionej rurce porcelanowej ogrzewa się [1] $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ w strumieniu suchego HCl do temperatury nie przekraczającej 250 °C. Woda, rozpuszczająca część $CoCl_2$ i HCl, ścieka do odbieralnika. Preparat jest silnie higroskopijny i należy go przechowywać w próżni.

5) Bezwodny preparat można także otrzymać z $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ i $SOCl_2$. Sposób otrzymywania p. otrzymywanie bezwodnego $CdCl_2$.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 3,5 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Dalsze postępowanie — p. badanie $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. 1 ml 0,1 n $K_3[Fe(CN)_6]$ = 0,02379 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

2. Roztwór, siarczany, żelazo, cynk i metale alkaliczne. Oznacza się tak samo jak w przypadku $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

3. Nikiel. Oznacza się jak w przypadku $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, lecz do badania bierze się 1,6 g preparatu.

Kobaltawy octan

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

Cobaltum aceticum — Уксуснокислый кобальт, ацетат кобальта (II) — Cobalt (cobaltous) acetate — Cobaltoacetat, Kobalt (II)-acetat

C. cz. 249,08

Własności

Intensywnie czerwone, jednoskośne kryształy o gęstości 1,703 (15,7 °C). Łatwo rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu. Ogrzewane do temp. 140 °C tracą wodę krystalizacyjną i tworzą sól bezwodną (zawierającą nieco soli zasadowej) o barwie fioletowoniebieskiej.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 317.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-62/MPCh/N-964		GOST-5861-51[1]		Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %:	99,5—101,0	97—102	99,5	97,0		
pH 5-proc. roztworu w temp. 25 °C					6,0—7,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,02	0,010	0,010
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,002	0,005	0,001	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,010
4) azot całkowity (N)	0,005	0,005			0,002	
5) azotany (NO_3)						0,02
6) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,01	0,005	0,02	0,002	0,005
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,001	0,002
8) cynk (Zn)	0,005	0,01	0,05	0,1	0,010	0,030
9) nikiel (Ni)	0,05[2]	0,2	0,1[2]	0,4	0,15	0,15
10) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,5	0,1	0,5	0,20	0,15
11) ołów (Pb)					0,001	0,003

Otrzymywanie [3]

Do gorącego roztworu 215 g 50-proc. CH_3COOH (cz.) w 200 ml wody stopniowo dodaje się 190 g $CoCO_3 \cdot 6H_2O$. Po dodaniu $CoCO_3$ roztwór powinien mieć odczyn słabo kwaśny (wobec czerwieni Kongo). Po przesączeniu roztwór oziębia się i odsącza wydzielone kryształy. Z ługu pokrystalicznego po odparowaniu do początku krystalizacji uzyskuje się dodatkowe ilości kryształów.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 1 ml lod. CH_3COOH i przez 1 godz ogrzewa na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa 1-proc. CH_3COOH i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg. Przesącz zachowuje się do oznaczania siarczanów.

2. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i roztwór dzieli na 2 równe części. Do jednej części dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, ogrzewa do wrzenia przez 10 min, chłodzi, sączy, aż roztwór będzie klarowny, i używa jako roztworu kontrolnego. Do drugiej części daje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Jeśli pojawi się zmętnienie, nie może być większe od pojawiającego się, gdy do roztworu kontrolnego doda się 0,010 mg Cl^- i wyrówna objętości w obu roztworach.

3. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, wlewa mieszając do 10 ml 10-proc. NaOH i umieszcza na łaźni wodnej na 15 min. Rozcieńcza się do 20 ml i sączy. Do 5 ml przesączu dodaje się 5 mg NaCl, 0,05 ml roztworu karminu indygowego (p. str. 22), a następnie 5 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

4. Siarczany. Do przesączu pozostałego po oznaczeniu substancji nierozp. (p próba 1) dodaje się 1 ml HCl, ogrzewa do wrzenia, dodaje 10 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Jeśli jest osad, sączy się, przemywa wodą i praży. Osadu $BaSO_4$ może być najwyżej 2,5 mg.

5. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 2 g preparatu i 2 g NH_4Cl w 90 ml wody, dodaje 5 ml NH_4OH i strąca Co za pomocą H_2S. Rozcieńcza

[1] Z uzupełnieniami z kwietnia 1954 r.
[2] Preparat „bez niklu" zawiera najwyżej 0,002% Ni.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 315.

się do 100 ml i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 0,5 ml H_2SO_4, odparowuje i praży. Pozostałości może być najwyżej 1,5 mg.

6. Miedź. Roztwór 2 g preparatu w 2 ml HCl rozcieńcza się wodą do 50 ml, dodaje 2 ml 1-proc. $HgCl_2$ i wysyca H_2S. Sączy się przez mały sączek, osad przemywa wodą siarkowodorową dopóty, dopóki wody z przemywania nie będą bezbarwne, i praży w tyglu porcelanowym. Osad rozpuszcza się, ogrzewając z 0,5 ml HNO_3 i kilku kroplami wody, rozcieńcza do 10 ml i sączy, jeśli zachodzi potrzeba. Do przesączu dodaje się 1 g octanu amonowego i 0,3 ml świeżo przyrządzonego 5-proc. $K_4[Fe(CN)_6]$. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, do którego użyto 0,1 mg Cu^{2+}, 1 g NH_4CH_3COO i 0,3 ml 5-proc. $K_4[Fe(CN)_6]$, a posiadającym tę samą objętość.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 40 ml wody i dodaje 2 ml HCl i 5 kropli HNO_3. Ogrzewa się do wrzenia i dodaje amoniaku w ilości wystarczającej do rozpuszczenia początkowo tworzącego się osadu. Sączy się i przemywa 2,5-proc. NH_4OH, aż wody z przemywania będą bezbarwne. Osad rozpuszcza się na sączku w 5 ml gorącego 20-proc. HCl i przemywa 30 ml gorącej wody. Ogrzewa i ponownie strąca amoniakiem. Sączy się i przemywa 2,5-proc. NH_4OH, jak poprzednio. Osad rozpuszcza się na sączku w 5 ml gorącego 20-proc. HCl i rozcieńcza wodą do 40 ml. Do 20 ml roztworu dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego sporządzonego z 0,010 mg Fe^{3+}.

8. Ołów. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i dodaje 5 kropli lod. CH_3COOH i 1 ml 10-proc. K_2CrO_4. W ciągu 5 min nie może być zmętnienia.

9. Nikiel. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 10-proc. NaCN, aż tworzący się początkowo osad rozpuści się, następnie 0,5 ml 30-proc. H_2O_2 i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 25 ml wody, sączy, jeśli zachodzi potrzeba, i przemywa. Do przesączu dodaje się 50 mg dwumetyloglioksymu i 3 ml formaliny (37-proc.). Po godzinie osad sączy się i przemywa wodą. Osad rozpuszcza się na sączku w ok. 5 ml 20-proc. HCl, przemywa wodą i przesącz rozcieńcza do 100 ml. 2,0 ml roztworu rozcieńcza się do ok. 30 ml, lekko alkalizuje 10-proc. NH_4OH, dodaje 5 ml wody bromowej, 5 ml 1-proc. alkalicznego roztworu dwumetyloglioksymu i 5 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 30 ml i miesza. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w 30 ml wody zawierającej 0,015 mg Ni^{2+} i traktowanej tak samo (zaczynając od słów: „lekko alkalizuje...").

10. Cynk. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 40 ml wody i powoli dodaje do 20 ml gorącego 10-proc. NaOH. Gotuje się przez 2 min, oziębia do temp. pokojowej, rozcieńcza do 60 ml i sączy. Do 30 ml przesączu dodaje się 10 ml wody siarkowodorowej. Po upływie 5 min roztwór nie może być bardziej mętny niż roztwór ślepej próby, do którego sporządzenia użyto 10 ml 10-proc. NaOH rozcieńczonego wodą do 30 ml i 10 ml wody siarkowodorowej.

Kobaltawy siarczan

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$

Cobaltum sulfuricum — Сернокислый кобальт, сульфат кобальта — Cobalt (cobaltous) sulphate (sulfate) — Kobalt (II)-sulfat

C. cz. 281,12

Własności

Różowoczerwone, jednoskośne kryształy o gęstości 1,930 (25 °C), topniejące w temperaturze ok. 97 °C. Na powietrzu powoli przechodzą w 6-wodzian,

w próżni nad P_2O_5 lub H_2SO_4 tracą do 6 cząsteczek wody, ostatnią dopiero po ogrzaniu (do temp. 300 °C).

Bezwodny $CoSO_4$ występuje w 2 postaciach krystalograficznych (heksagonalnej i regularnej), jego gęstość wynosi 3,666 (25 °C) i zaczyna rozkładać się w temperaturze ok. 700 °C.

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszcza się dobrze w wodzie (25,5 g bezw. $CoSO_4$ w 100 g wody w temp. 0 °C), mało w alkoholu metylowym i etylowym. Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [1] podano poniżej.

$CoSO_4$, %	4,33	6,45	10,23	19,14	22,26
d^{20}	1,0425	1,0652	1,1066	1,2131	1,2552

Wymagania techniczne

	ZN-53/MPCh/BP-21		TWT/FOCh/Odcz/67/59[2]		GOST 4462-48[3]		B.D.H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość głównego składnika min., %	99,5	98,5	99,5—102	98,5—102	99,5	98,5	97,5
pH 5-proc. roztworu							⩾3,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,01	
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,002	0,1	0,002	0,005	0,001
3) azotany (NO_3)							0,01
4) azot całkowity (N)			0,005	0,005			
5) metale ciężkie (Cu)	0,005	0,02	0,002	0,02	0,005	0,02	
6) żelazo (Fe)	0,005	0,02	0,001	0,02	0,005	0,01	0,003
7) nikiel (Ni)	0,01	0,1	0,05[4]	0,2	0,01[5]	0,1[5]	0,01
8) cynk (Zn)	0,02	0,1	0,005	0,02	0,02	0,1	0,005
9) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1

Otrzymywanie [6]

1) Roztwór 200 ml stęż. H_2SO_4 (cz. d. a.) w 1300 ml wody ogrzewa się w porcelanowej parownicy na łaźni wodnej (pod wyciągiem) do temp. 90—98 °C i dodaje do niego małymi porcjami 300 g Co_2O_3. Gdy burzliwa początkowo reakcja osłabnie, dodaje się 27 ml formaliny porcjami po 1—2 ml, przy czym roztwór staje się przezroczysty. Sączy się, przesącz odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi do temp. 5—10 °C. Wydzielone kryształy rozciera się, odsącza i suszy na szkle w temp. 35—45 °C. Uzyskuje się 500—600 g preparatu cz. d. a. W celu otrzymania preparatu „cz. d. a. bez niklu" należy użyć Co_2O_3 „bez niklu".

[1] R. W. Roberts, p. Gmelin, Nr systematyczny 58 (Co), str. 330.
[2] Normę unieważniono w 1962 r.
[3] Ze zmianami z kwietnia 1954 r.
[4] Preparat „cz. d. a. bez niklu" zawiera najwyżej 0,002% Ni.
[5] Preparat „bez niklu" zawiera mniej niż 0,005% Ni.
[6] Kariakin i Angiełow, str. 313.

Z ługu pokrystalicznego (do 700 ml) przez odparowanie i krystalizację można jeszcze uzyskać 200—300 g kryształów. Można je przekrystalizować z półtorakrotnej ilości wody, lecz i w tym przypadku będą one gatunku cz.

2) Oczyszczanie techn. soli. 60 g techn. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, odparowuje do początku krystalizacji i mieszając chłodzi wodą. Kryształy odsącza się i suszy na powietrzu. Z ługu pokrystalicznego przez odparowanie uzyskuje się następną porcję kryształów. Uzyskuje się 50—52 g preparatu (80—85%).

3) W celu otrzymania bezw. $CoSO_4$ dodaje się $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ do stopionego $(NH_4)_2SO_4$ i przez ostrożne prażenie usuwa H_2O i $(NH_4)_2SO_4$.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Oznaczenie wykonuje się jak w przypadku $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ z tym, że 1 ml 0,1 n $K_3Fe(CN)_6 = 0{,}02811$ g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$.

2. Roztwór, chlorki, żelazo, nikiel, cynk i metale alkaliczne. Oznaczenia jak w przypadku $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

3. Azotany. Rozpuszcza się 0,2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Roztwór powinien mieć bardziej niebieski odcień purpury niż ogrzany do wrzenia roztwór zawierający 1 g preparatu, 10 ml wody i 10 ml stęż. H_2SO_4.

Kobaltawy tlenek

CoO

Cobaltum oxydulatum — Закись кобальта, окись кобальта (II) — Cobaltous oxide — Kobalt(II)-oxyd

C. at. 74,94

Własności

Proszek o różnej barwie od szarozielonej do brunatnej lub regularne kryształy o gęstości 6,62 (wg innych 6,47 (18 °C)), tt. 1935 °C. Ogrzewany w tlenie tworzy Co_3O_4. Rozpuszcza się w nieorg. kwasach.: trudno na zimno, łatwo na gorąco. Prażony z ZnO tworzy zieleń Rinmanna $ZnCo_2O_4$.

Otrzymywanie

$CoCO_3$, otrzymany [1] z $Co(NO_3)_2$ działaniem roztworu Na_2CO_3 bez dostępu powietrza, praży się w wysokiej próżni w temperaturze nie przekraczającej 350 °C. Barwa produktu z różowej przez niebieską, brunatną i żółtą przechodzi w jasnooliwkowozieloną. Produkt oziębia się w próżni.

[1] M. Le Blanc i E. Möbius: *Z. physik. Chem.* A **142**, 152 (1929).

Kobaltawy węglan

$CoCO_3 \cdot 6H_2O$

Cobaltum carbonicum — Углекислый кобальт, карбонат кобальта(II) — Cobalt carbonate — Kobalt(II)-carbonat

C. cz. 227,03

Własności

Czerwonaworóżowy proszek krystaliczny, trwały na powietrzu, po ogrzaniu traci najpierw CO_2 i tworzy zasadowy węglan, a w wyższej temperaturze także wodę i tworzy w końcu CoO. W wodzie prawie nierozp., rozp. w kwasach.

Oprócz tego wodzianu istnieją: $CoCO_3 \cdot 2/3H_2O$, krystalizujący w wyższej temp., bezw. $CoCO_3$ o gęstości 4,07 i zasadowy węglan, dla którego najczęściej podaje się wzór $5CoO \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$ lub $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2 \cdot H_2O$.

Wymagania techniczne dla węglanu zasadowego

	TWT/POCh/Wyr/50/62		GOST 5407-50		B. D. H.	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	An. reag.	
Zawartość Co, %	45,0—54,0		40—50		45—50	47,0—50,0	45—50
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,01	0,01	0,02		0,010	0,010
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,003	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,005	0,02	0,05	0,005	0,030
4) azotany (NO_3)							0,05
5) amoniak (NH_3)			0,025	0,075	0,05		
6) azot całkowity (N)	0,02	0,05				0,005	
7) metale ciężkie (Cu)	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005	0,010
8) żelazo (Fe)	0,002	0,01	0,002	0,01	0,1	0,005	0,010
9) cynk (Zn)	0,01	0,05	0,05	0,2			0,05
10) nikiel (Ni)	0,1	0,3	0,02[1]	0,2	0,5	0,20	0,30
11) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,5	0,1	0,5		0,50	0,30
12) ołów (Pb)						0,005	0,003

Otrzymywanie [2]

1) Zasadowy węglan. Do ogrzanego do temp. 40—50 °C roztworu 225 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz.) w 600 ml wody dodaje się cienkim strumieniem, mieszając, gorący roztwór 300 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (cz.) w 250 ml wody. Osad odsącza się, przemywa dużą ilością wody w celu usunięcia jonów Cl i suszy w temp. 50—60 °C. Produkt rozciera się i przesiewa przez sito o drobnych oczkach. Uzyskuje się 95 g preparatu (ok. 90%).

Zamiast $CoCl_2$ można użyć azotanu lub siarczanu kobaltawego.

[1] Preparaty „bez niklu" zawierają najwyżej 0,005% Ni.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 314; G. Schlessinger, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 189.

2) Obojętny węglan otrzymuje się [1], gdy nasycony roztwór 35 g $NaHCO_3$ wlewa się do stęż. roztworu 100 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Reakcję wykonuje się w szczelnie zamkniętym naczyniu, aby nie ulatniał się CO_2. Osad przemywa się wodą dopóty, dopóki wody z przemywania nie będą obojętne, i suszy w temp. 35—40 °C. Uzyskuje się 75—77 g preparatu (95—98%).

Badanie czystości $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2 \cdot xH_2O$ (wg Rosina)

1. Zawartość Co. 0,4 g preparatu umieszcza się w kolbie (250 ml) z doszlifowanym korkiem, dodaje 20 ml wody i HCl w ilości wystarczającej do rozpuszczenia. Następnie małymi porcjami, wstrząsając, dodaje się 25 ml 10-proc. NaOH, a potem 10 ml 3-proc. H_2O_2, rozcieńcza 15 ml wody i łagodnie gotuje, aż rozłoży się nadmiar H_2O_2, a objętość cieczy zmniejszy do 25 ml. Chłodzi się, dodaje 3 g KJ i 25 ml 25-proc. H_2SO_4. Kolbę zamyka się i porusza nią, aż ciecz stanie się klarowna. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi pod koniec miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}005893$ g Co.

2. Substancje nierozp. w HCl. 10 g preparatu miesza się z 50 ml wody i dodaje HCl do rozpuszczenia go. Rozcieńcza się wodą do 100 ml i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 1 godz. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg. Przesącz zachowuje się do oznaczenia siarczanów.

3. Siarczany. Przesącz z poprzedniej próby ogrzewa się do wrzenia, dodaje 10 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Jeśli wydzieli się osad, sączy się, przemywa wodą, praży i waży. Osadu nie powinno być więcej niż 7,5 mg.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 0,4 g preparatu w 20 ml wody i 2 ml HNO_3; jeśli zachodzi potrzeba, sączy się, przesącz dzieli na 2 równe części i postępuje dalej jak w przypadku badania octanu kobaltawego.

5. Azotany. Do 0,5 g preparatu dodaje się 10 ml wody i HCl do rozpuszczenia, postępując dalej jak w przypadku badania octanu kobaltawego.

6. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 100 ml wody i 5 ml HCl, dodaje amoniaku (z małym nadmiarem) i strąca kobalt za pomocą H_2S. Rozcieńcza się do 120 ml, miesza i sączy. Do 60 ml przesączu dodaje się 0,5 ml H_2SO_4, odparowuje i praży. Pozostałości może być najwyżej 1,5 mg.

7. Miedź. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 3 ml HCl, rozcieńcza wodą do 50 ml i postępuje dalej jak w przypadku badania octanu kobaltawego (zaczynając od słów „dodaje 2 ml 1-proc. $HgCl_2$...").

8. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 30 ml wody i 5 ml HCl, ogrzewa do wrzenia i dodaje NH_4OH do rozpuszczenia się powstałego początkowo osadu. Sączy się, przemywa 2,5-proc. NH_4OH, aż wody z przemywania będą bezbarwne. Dalej postępuje się jak w przypadku badania octanu kobaltawego (zaczynając od słów: „Osad rozpuszcza się na sączku..."). Jedynie zamiast do 40 ml należy rozcieńczyć do 200 ml.

9. Ołów. Rozpuszcza się 1 g preparatu przez ogrzewanie z 10 ml wody i wystarczającą do rozpuszczenia ilością HCl i sączy. W przesączu rozpuszcza się 1 g octanu sodowego i dodaje 5 kropli lod. kwasu octowego i 1 ml 10-proc. K_2CrO_4. W ciągu 5 min nie powinno być zmętnienia.

10. Nikiel. Ogrzewa się 0,5 g preparatu z 10 ml wody i dodaje wystarczającą do rozpuszczenia ilość HCl. Dodaje się 10-proc. NaCN i postępuje dalej jak w przypadku badania octanu kobaltawego z tym, że do próby końcowej bierze się 1,0 ml roztworu zamiast 2,0 ml.

11. Cynk. Ogrzewa się 0,5 g preparatu z 10 ml wody i wystarczającą do rozpuszczenia ilością HCl. Rozcieńcza się do 40 ml i powoli dodaje do 20 ml gorącego 10-proc. NaOH, postępując dalej jak podano na str. 377, próba 10.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 314; G. Schlessinger, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 189.

Kobaltawy wodorotlenek

$Co(OH)_2$

Cobaltum oxydulatum hydricum — Гидрат закиси кобальта, гидроокись кобальта(II) — Cobalt hydroxide — Kobalt (II)-hydroxyd

C. cz. 92,95

Własności

Różowoczerwony lub niebieski proszek. Niebieski proszek, drobno sproszkowany, na powietrzu łatwo się utlenia i barwi na zielono, a w końcu — na brunatno. Gęstość 3,597 (15 °C). Po ogrzaniu $Co(OH)_2$ barwi się na zielonawo lub czarno i przemienia w CoO, jeśli ogrzewa się w próżni lub w strumieniu N_2, lecz jeszcze w temp. 300 °C zawiera 0,1 mola wody. W wodzie nie rozpuszcza się, rozpuszcza się w kwasach nieorg. i org. oraz w stęż., gorących roztworach wodorotlenków alkalicznych.

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-349	TWT/FOCh/Odcz/27/59[1])
Gatunek	Cz.	Cz. specj.
Zawartość Co min., %	50,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) sulbstancje nierozp. w HCl	0,1	0,01
2) chrorki (Cl)	0,01	0,005
3) siaczany (SO_4)	0,01	0,005
4) azot ogólny (N)	0,02	0,015
5) metale ciężkie (Cu)	0,01	0,005
6) żelazo (Fe)	0,01	0,002
7) cynk (Zn)	0,05	0,005
8) nikiel (Ni)	0,5	0,003
9) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,25	0,05

Otrzymywanie

1) Z gorącego nasyconego roztworu[2]) zawierającego 100 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (cz. d. a.), strąca się $Co(OH)_2$ roztworem 42 g NaOH (ch. cz.) w 60 ml wody. Najlepiej jest strącać w wysokim cylindrze. Tworzący się początkowo niebieskofioletowy osad szybko po ogrzaniu zmienia barwę na różowoczerwoną. Osad przemywa się kilka razy przez dekantację, odsącza i przemywa wodą do odczynu obojętnego.

2) Preparat „cz. d. a. bez niklu". W dużej parownicy[2]) porcelanowej umieszcza się 150 g metalicznego Co i 250—300 ml wody, ogrzewa do temp. 60—70 °C i małymi porcjami dodaje w ciągu kilku godz 375 ml techn. HNO_3 (1,4 (*wyciąg!*), uzupełniając straty wody przez parowanie. Po wlaniu kwasu usuwa się resztki nierozpuszczonego kobaltu, dodaje $CoCO_3$ w celu zobojętnienia roztworu i pewien nadmiar dla strącenia soli żelaza, ogrzewa do temp. 60—70 °C przez 2—3 godz, sączy i rozcieńcza wodą w przybliżeniu 2-krotnie.

[1]) Do otrzymywania soli „cz. d. a. bez niklu". Unieważniono w 1962 r.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 310.

45 ml otrzymanego roztworu, zawierającego ok. 25 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, wlewa się małymi porcjami, stale mieszając, do 250 ml ciepłego, 2-proc. NH_4OH (cz. d. a.), uważając, aby zanim wleje się nową porcję, niebieski osad zmienił barwę na różową. W tych warunkach domieszka Ni i część Co pozostaje w roztworze (w postaci kompleksu). Straty Co wynoszą 8—12%. Gdy osad osiądzie, usuwa się roztwór syfonem, wlewa takie same objętości 2-proc. NH_4OH i roztworu $Co(NO_3)_2$, usuwa roztwór znad osadu syfonem i powtarza powyższe czynności jeszcze 4 razy. Osad przemywa się 2—3 razy wodą przez dekantację, sączy i przemywa wodą do odczynu obojętnego.

W ten sposób zmniejsza się zawartość Ni 10—12 razy. Jeśli potrzebny jest preparat o jeszcze mniejszej zawartości Ni (lub stosowany Co zawierał za dużo niklu), to otrzymany $Co(OH)_2$ rozpuszcza się w HNO_3 i ponownie strąca amoniakiem.

3) Niebieski $Co(OH)_2$. a) Do roztworu 50 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 1 l wody [1] w temp. 0 °C wlewa się kroplami roztwór 22 g KOH w 300 g wody. Niebieski osad przemywa się 10 razy przez dekantację 5 l wody (za każdym razem) nie zawierającej O_2 i suszy nad H_2SO_4.

b) Na 0,1 m roztwór soli kobaltawej, zawierający ok. 1% glikozy, działa [2] się niewielkim nadmiarem NaOH. Niebieski osad przemywa się bez dostępu powietrza (O_2) najpierw mieszaniną alkoholu i wody, potem acetonu i wody, a w końcu acetonem i suszy. Podczas suszenia łatwo zmienia barwę na skutek utleniania się.

Kobaltowy tlenek

Co_2O_3

Cobaltum oxydatum — Окись кобальта (III) — Cobalt (cobaltic) oxide, cobalt black, dicobalt trioxide — Cobaltioxyd, Kobalt (III)-oxyd

C. cz. 165,86

Własności

Czarny proszek o gęstości 5,18. Ogrzewany początkowo tworzy Co_3O_4, w wyższych temperaturach coraz bardziej zwiększa się zawartość CoO i w końcu pozostaje CoO. Nie rozpuszcza się w wodzie, powoli rozpuszcza się w gorącym HCl (lub gorącym, rozc. H_2SO_4) z wydzieleniem tlenu i chloru.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 4467-48 [3]		TY MXII 3681-53
	Cz. d a.	Cz.	Cz. [4]
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) siarka ogólna (SO_4)	0,05	0,2	0,2
2) metale ciężkie (Cu)	0,05	0,1	0,05
3) żelazo (Fe)	0,02	0,05	0,04
4) nikiel (Ni)	0,1	0,5	0,4
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,3	1,0	0,5

[1] G. F. Hüttig i R. Kassler: *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **187**, 16 (1930).
[2] O. Glemser, p. Brauer, tłum. ros., str. 697.
[3] Preparat „bez niklu" zawiera najwyżej 0,01% Ni, preparat „bez siarki" zawiera mniej niż 0,02% SO_4^{2-}.
[4] Dla $Co_2O_3 \cdot nH_2O$. Zawiera 75—85% Co_2O_3.

Otrzymywanie [1]

1) W celu otrzymywania preparatu „cz. d. a. bez Ni i bez S" postępuje się w sposób następujący: Na łaźni wodnej rozpuszcza się w porcelanowej parownicy 117 g $Co(OH)_2$ w 420 ml techn. HCl, dodaje 300 g NH_4Cl i 800 ml wody, a następnie tyle amoniaku, aby roztwór był tylko słabo kwaśny. Ogrzewa się, dodaje 10-proc. $BaCl_2$, aż strącą się całkowicie jony SO_4^{2-}, ogrzewa przez godzinę, pozostawia na noc, sączy, dodaje 400 ml NH_4OH (0,91) i przez 4—6 godz przepuszcza silny strumień powietrza dla utlenienia Co. Następnie dodaje się jeszcze 60 ml NH_4OH, ogrzewa do temp. 80—95 °C i w tej temperaturze jeszcze przez jedną lub 1,5 godz przepuszcza powietrze. Roztwór przelewa się do parownicy, przez godzinę ogrzewa na łaźni wodnej, dodaje 250 ml HCl (cz. d. a.; 1,19) i pozostawia na noc. Osad $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ dwa razy skłóca się z rozc. HCl (cz. d. a.; 1 : 2), dekantuje, odsącza i przemywa 25 ml HCl (1 : 2). Uzyskuje się ok. 250 g soli kompleksowej (wydajność 75%).

Do 1500—1600 ml wody, ogrzanej do wrzenia w porcelanowej parownicy, dodaje się 180 ml NH_4OH (cz. d. a.; 0,91) i 200 g uzyskanej soli kompleksowej. Mieszaninę gotuje się przez 10—15 min, mieszając przy tym, i sączy. Przesącz gotuje się w celu usunięcia NH_3 (ok. 4 godz). W celu ułatwienia wrzenia dodaje się kilka kawałków porowatej porcelany. Gdy osad Co_2O_3 opadnie, dekantuje się i przemywa go 15 razy gorącą wodą, biorąc łącznie 500 ml wody, aż w wodzie z przemywania nie będzie już można wykryć Cl^-. Dodaje się 100 ml NH_4OH (0,91; cz. d. a.), miesza przez godzinę, dolewa 200 ml gorącej wody i znowu miesza przez 30 min. To przemywanie amoniakiem powtarza się jeszcze 3 razy, w końcu odsącza się osad i suszy w temp. 80—100 °C. Przenosi się do gorącego słoja z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się ok. 80 g preparatu zawierającego mniej niż 0,0005% SO_4^- i 0,01% Ni^{2+}.

2) Osad $Co(OH)_2$ (cz. d. a. bez niklu) praży się w porcelanowej parownicy w piecu elektrycznym przez 4—5 godz w temp. 350—370 °C. Ważne jest przestrzeganie właściwej temperatury prażenia. Wydajność prawie ilościowa.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Siarka. 5 g Co_2O_3 miesza się z 2,5 g bezw. Na_2CO_4 i praży w tyglu platynowym w elektrycznym piecu muflowym. Pozostałość rozpuszcza się w 90 ml gorącej wody, sączy, zobojętnia HCl, ogrzewa do wrzenia (usuwa CO_2), dodaje 0,5 ml 25-proc. HCl, rozcieńcza do 100 ml i dodaje 2 ml 5-proc. $BaCl_2$. Po 15 godz nie powinno być osadu $BaSO_4$.

Krzem

Si

Silicium — Кремний — Silicon — Silicium

C. at. 28,086 ± 0,001

Własności

Krzem występuje w postaci ciemnostalowoszarych kryształów (struktura diamentu) o gęstości 2,4. Jest substancją twardą, lecz kruchą, w stanie wy-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 311.

polerowanym silnie błyszczącą. Topi się w temp. 1423 °C, wrze w 2630 °C. Jest złym przewodnikiem prądu [1]. Nie rozpuszcza się w kwasach, między innymi w HF, rozpuszcza w ługach z wydzieleniem H_2. Po silnym ogrzaniu spala się w powietrzu lub O_2, łączy się z fluorowcami.

Wymagania techniczne wg GOST 2169-43 (ze zmianami z IV. 1959)

Gatunek	Skład chemiczny, %[2]				
		Zanieczyszczenia, maks.			
	Krzem	Żelazo	Glin	Wapń	łącznie
Kr 0	99,0	0,5	0,4	0,4	1,0
Kr 1	98,0	0,7	0,8	0,5	2,0
Kr 2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
Kr 3	95,5	1,5	1,5	1,5	4,5

Otrzymywanie

Zwykle krzem otrzymuje się z SiO_2 działaniem Al lub Mg. Na dnie glinianego tygla umieszcza się [3] warstwę proszku Al_2O_3 o grubości 1 cm, wstawia dobrze wypolerowaną rurę aluminiową o średnicy ok. 8 cm i w przestrzeni między rurą i tyglem ubija proszek korundowy (Al_2O_3). W rurze ubija się mieszaninę złożoną z 1 cz. grubego proszku Al (99,995%), 1 cz. siarki (cz.) i 1 cz. SiO_2 (czystego piasku kwarcowego). Po ubiciu warstwy o grubości 5 cm, wysuwa się rurę o 4 cm do góry i dalej napełnia mieszaniną reakcyjną. Po napełnieniu tygla i usunięciu rury daje się warstwę (0,5 cm) grysiku Al i mieszaninę zapala płomieniem tlenowo-wodorowym (aby nie wprowadzać zanieczyszczeń do Si). Po ochłodzeniu odbija się młotkiem białą szlakę od produktu reakcji (mającego kształt klocka), który wrzuca się do wody. Wywiązuje się H_2S i pozostaje szlam, złożony z Al_2O_3 i $Al(OH)_3$, oraz ziarna o średnicy dochodzącej do 1 cm, zawierające do 56% Si. Ze szlamu, po obróbce kwasem solnym, odzyskuje się Al_2O_3, który może być użyty do następnej reakcji.

Ziarna stopu Si gotuje się z wodą, następnie przez kilka dni z HCl (1 : 2), przemywa i odparowuje z mieszaniną HF i H_2SO_4. Pozostałość stapia się z $KHSO_4$ w parownicy platynowej przez 0,5 godz i dobrze przemywa wodą.

Z 350 g mieszaniny reakcyjnej złożonej z bardzo czystych składników, uzyskuje się w końcu 75 g Si, zawierającego jednak jeszcze 0,1% Al i inne zanieczyszczenia.

Bardziej czysty Si uzyskuje się metodą Du Ponta [3], wprowadzając do kwarcowej, szerokiej rury pary Zn i $SiCl_4$. Zachodzi reakcja

$$2\,Zn + SiCl_4 = Si + 2\,ZnCl_2$$

[1] Opór właściwy (ϱ) krzemu zależy od stopnia czystości Si, np. spektralnie czysty Si, do którego dodano tylko 0,0005% B, przewodzi prąd elektryczny kilkaset razy lepiej od krzemu spektralnie czystego.

[2] Zawartość Si = 100 − (Fe + Al + Ca). Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 2178-54.

[3] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 600.

Oczyszczanie Si

W celu dalszego oczyszczenia ubija się[1] sproszkowany Si (20—30 g) w tyglu kwarcowym, wykonanym z rurki o wymiarach 12 × 2 cm, a ten wstawia do pionowo ustawionej, szerszej zatopionej rury kwarcowej. Powietrze z rury wypiera się argonem, nie zawierającym tlenu. Gdy we wypływającym argonie nie wykryje się O_2, ogrzewa się dolną część rury piecem elektrycznym tak, aby temperatura u dna rury wynosiła 1470 °C. W tej temperaturze Si topi się. Obecnie do Ar dodaje się nieco Cl_2. Zanieczyszczenia krzemu (z wyjątkiem B) reagują z tworzącym się $SiCl_4$ i powstają lotne chlorki kondensujące się w chłodniejszej części szerokiej rury. Strumień Cl_2 może być bardzo powolny, lecz Cl_2 musi przepływać nad stopionym Si co najmniej przez 2 godz, gdyż zanieczyszczenia powoli dyfundują na powierzchnię stopionego Si. Wyłącza się dopływ Cl_2, wyłącza prąd elektryczny i chłodzi rurę w strumieniu Ar. Gdy temperatura opadnie do 1300 °C, usuwa się piec. Po upływie 30 min rurę można odłączyć i usunąć tygiel, który stale podczas krzepnięcia Si pęka. W celu usunięcia resztek kwarcu, krzem umieszcza się na 24 godz w stęż. HF. Uzyskany Si ma opór właściwy ok. 15—17 omów · cm.

Krzemionkowy żel

(Żel kwasu krzemowego)

Силикагель — Silica gel — Kieselgel

Własności

Jest to częściowo uwodniony SiO_2. W stanie czystym ma postać szklistych, bezbarwnych, przezroczystych ziarenek, które z czasem mętnieją. Stosowany jest jako adsorbent. Używany do adsorpcji pary wodnej z gazów jest zwykle barwiony chlorkiem kobaltawym: w stanie suchym jest barwy niebieskiej, nasycony wilgocią — różowy.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-422 Cz.	Rosin
Wielkość ziarna	0,05—0,5 mm	
Zdolność absorbowania C_6H_6, min.,	40 %	
Zdolność absorbowania H_2O, min.,		31 %
Kwasowość (HCl), maks.	0,1 %	
Straty prażenia, maks.		6 %
Substancje rozp. w alkoholu i eterze, maks.		0,025 %[2]

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 602.
[2] Próby tej nie wykonuje się z zabarwionymi gatunkami żelu.

Otrzymywanie

1) Miesza się[1] jednakowe objętości szkła wodnego ($d = 1{,}15$) i HCl ($d = 1{,}165$). Po 10—15 min następuje koagulacja. Żel pozostawia się do następnego dnia, po czym tnie na kawałki i przemywa wodą w celu usunięcia chlorków, unikając jednak zbyt energicznego mieszania, aby ziarna po przemyciu miały średnicę 4—6 mm.

Przemyty żel suszy się na szkle w ciągu 18—30 godz w temp. 40—50 °C, następnie 10—12 godz w temp. 50—100 °C. W końcu przesiewa się, rozdzielając na frakcje, dla uaktywnienia podsusza przez 4—5 godz w temp. 120—130 °C i praży przez 2 godz w temp. 300—320 °C.

2) 1 objętość roztworu krzemianu sodowego[2] (zawierającego ok. 8,85% Na_2O i 28,5% SiO_2 i mającego gęstość 1,3956) miesza się z 1 obj. wody. Uzyskany roztwór wlewa się równocześnie z 0,66 obj. 6 m H_2SO_4 do naczynia zaopatrzonego w mieszadło. Gdy wleje się już obie ciecze, przerywa się mieszanie i usuwa mieszadło. Otrzymany zol tworzy żel po upływie 2—4 godz. Nadmiar H_2SO_4 oraz Na_2SO_4 usuwa się przez przemywanie. Można tego dokonać w różny sposób.

a) Zol, bezpośrednio po otrzymaniu, wlewa się do szklanej kiuwety; grubość warstwy zolu powinna wynosić 2,5 cm. Po skoagulowaniu suszy się w temperaturze ok. 65 °C w silnym strumieniu powietrza. Żel pęka najpierw poziomo, a następnie pionowo, a w końcu, gdy zawartość wilgoci wynosi ok. 50%, pojawia się wykwit soli. Przerywa się suszenie i kawałki żelu w odpowiednim naczyniu zalewa destylowaną wodą, którą usuwa się po 30 min (duży lejek Büchnera bez bibuły). Przemywanie wodą powtarza się jeszcze 7 razy, po czym żel suszy się jak poprzednio. W końcu suszy się w temp. 110 °C w suszarce.

b) Zol pozostawia się w naczyniu reakcyjnym i utworzony żel wyciska przez sito o oczkach o średnicy 6 mm. Cząstki żelu zalewa się wodą, którą usuwa się po 30 min. Przemywanie wodą powtarza się jeszcze 7 razy. Przemyty żel urabia się mechanicznie (lub ręcznie), aż otrzyma się półpłynną masę, którą suszy się w temperaturze ok. 110 °C.

3) Najczystszy żel krzemionkowy otrzymuje się przez hydrolizę[3] krzemianu metylowego $Si(OCH_3)_4$, który z kolei otrzymuje się[4] z metanolu i $SiCl_4$. W tym celu do litrowej kolby o 3 szyjkach przedestylowuje się metanol, uprzednio dokładnie osuszony. W środkowej szyjce montuje się mieszadło, a w trzeciej chłodnicę zwrotną z rurką zawierającą $CaCl_2$. Po przedestylowaniu ok. 400 g alkoholu usuwa się przedłużacz, przez który destylowano CH_3OH i daje wkraplacz, którego nóżka powinna być zanurzona na kilka centymetrów w alkoholu. Uruchamia się mieszadło i powoli, w ciągu kilku godzin, wlewa $SiCl_4$ w ilości o ok. 10% mniejszej, niż to wynika z równania

$$SiCl_4 + 4\,CH_3OH = Si(OCH_3)_4 + 4\,HCl$$

Przy końcu ciecz dość silnie pieni się. Miesza się jeszcze przez 30 min i powoli ogrzewa. Uchodzi dużo HCl. W końcu ogrzewa się do wrzenia. Gdy

[1] Kariakin i Angiełow, str. 256.
[2] R. F. Ruthruff, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 95.
[3] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 620.
[4] P. W. Schenk, loc. cit., str. 623.

ustanie wydzielanie się HCl, oddestylowuje się nadmiar alkoholu, zastępując chłodnicę zwrotną przez chłodnicę odpływową. Ciecz chłodzi się, dodaje nieco alkoholanu sodowego, wstrząsa i pozostawia do opadnięcia osadu. Po kilku godzinach zlewa się ciecz znad osadu i poddaje frakcyjnej destylacji. Jeśli ester zawiera jeszcze HCl, destyluje się znad suchego Ag_2O.

Do 50 g estru w dużej parownicy platynowej daje się 80 ml dwukrotnie destylowanej wody i mieszając łopatką platynową ogrzewa do temp. 40—50 °C dopóty, dopóki nie otrzyma się jednorodnej masy. Po godzinie tworzy się żel. Przez suszenie w ciągu 48 godz w temp. 80 °C usuwa się alkohol i większą część wody. Suchy żel składa się z twardych kawałków o wielkości ziaren grochu i kolorze perłowej macicy.

4) Otrzymywanie innych rodzajów żelu, p. odsyłacz 1.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Straty prażenia. 2-3 g preparatu praży się w temp. 900—1000 °C. Strata masy nie powinna przekraczać 6%.

2. Zdolność absorbowania wody. Żel poddany działaniu powietrza o zawartości 80% wilgotności względnej (27-proc. H_2SO_4 lub o gęstości 1,19) powinien absorbować wilgoć w ilości co najmniej 31% swej masy.

3. Substancje rozpuszczalne w alkoholu z eterem. 5,0 g preparatu wytrząsa się 25 ml mieszaniny alkoholu i eteru (1 obj.: 1 obj.) i pozostawia na godzinę, często wstrząsając (kolba lub cylinder z doszlifowanym korkiem). Odmierza się 10 ml cieczy, sączy przez watę, odparowuje na łaźni wodnej i suszy w temp. 105 °C przez 30 min. Osadu nie powinno być więcej niż 0,5 mg.

Krzemowy kwas

H_2SiO_3

(Kwas metakrzemowy)

Acidum silicicum — Кремневая (метакремневая) — кислота — Silicic acid — Kieselsäure

C. cz. 78,10

Własności

Biały, bezpostaciowy proszek, w wodzie prawie nierozp.; nie rozpuszcza się także w kwasach, z wyjątkiem HF. Rozpuszcza się w gorących, stężonych ługach.

Istnieje wiele kwasów krzemowych, z których najprostsze są H_2SiO_3 — kwas metakrzemowy i H_4SiO_4 — kwas ortokrzemowy. Kwasy te łatwo ulegają kondensacji i tworzą się polikwasy krzemowe. Z tego też względu handlowy kwas krzemowy zwykle określa się wzorem $SiO_2 \cdot nH_2O$.

[1]) Supniewski, str. 356—358.

Wymagania techniczne

	ZN-54/MPCh/BP-185[1]		Baker	Rosin	TWT/POCh/Wyr/56/62	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.		Cz. d a.	Cz
Wzór	$SiO_2 \cdot nH_2O$				H_2SiO_3	
Straty prażenia, %	20—28		20,0—25,0		15—30	15—30
Zawartość SiO_2, %			75,0—80,0		70—85	70—85
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,003	0,005
2) siarczany (SO_4)			0,005	0,020		
3) metale ciężkie (Pb)			0,002	0,003		
4) żelazo (Fe)			0,001	0,003	0,004	0,005
5) substancje org.	wg przep.[2]					
6) pozostałość po usunięciu SiO_2 w postaci SiF_4 (siarczany)	0,1	0,3	0,20	0,20	0,25[3]	0,5[3]

Otrzymywanie

1) 100 g handlowego szkła wodnego rozcieńcza się[4] wodą do gęstości 1,1 (ok. 4-krotnie) i sączy. Do przesączu dodaje się (ok. 240 ml) 4—5-proc. HCl (cz. d. a.) do odczynu kwaśnego (lakmus). Otrzymany galaretowaty żel odsącza się przez płótno, przemywa 3—4 razy wodą porcjami po 200 ml, odsącza i suszy w temp. 60—80 °C rozłożywszy go cienką warstwą, dopóki nie będzie rozsypywać się jak piasek. Suchy produkt zalewa się stęż. HCl, miesza przez 30 min, dodaje 200 ml gorącej wody (60 °C) znowu miesza i sączy.

W końcu produkt przemywa się 8—10 razy wodą, dopóki nie usunie się chlorków (próba z $AgNO_3$) i suszy w temp. 80 °C. Uzyskuje się ok. 20 g produktu cz. d. a. Zawartość metali alkalicznych w preparacie wynosi 0,04—0,06%.

2) Do 250 ml szkła wodnego o $d = 1{,}5$ dodaje się[4] 650 ml wody i sączy, gdy ciecz stanie się klarowna. Przesącz miesza się przez godzinę z 1 g węgla aktywowanego, odsącza się węgiel i przez przezroczysty płyn, energicznie mieszany, przepuszcza się silny strumień CO_2. Po upływie 6—8 godz dodaje się 300 ml wody gorącej i jeszcze przez 15—20 min przepuszcza CO_2. Gdy przesączona próbka cieczy nie zmętnieje po przepuszczeniu CO_2, odsącza się żel kwasu krzemowego przez płótno, przemywa 300 ml wrzącej wody i wyciska. Do żelu dodaje się 200 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a) i pozostawia na noc. Następnego dnia odsącza się, dodaje 300 ml wody zawierającej 9 ml HNO_3 (1,4), gotuje przez 20 min i sączy. Gotowanie i sączenie powtarza się jeszcze 2 razy z wodą zawierającą HNO_3. W końcu osad przemywa się gorącą wodą dopóty, dopóki nie usunie się HNO_3 (próba z dwufenyloaminą). Sączy się i suszy

[1] Zgodna z GOST 4214-48.

[2] 2 g preparatu zadaje się 30 ml H_2SO_4 (1,84; cz. d. a.). Po 30 min kwas może mieć najwyżej jasnosłomkową barwę. Wg normy GOST kwas po 15 min powinien być bezbarwny.

[3] Oprócz tego: azotany (NO_3, 0,002 wzgl. 0,005%), Cu (0,0001 dla obu gatunków) i pH 10-proc. zawiesiny w H_2O (4—6; 3—6).

[4] Kariakin i Angiełow, str. 255.

w temp. 60—80 °C do stałego ciężaru. Uzyskuje się 150 g preparatu przydatnego do luminoforów [1].

3) Zol kwasu krzemowego. 60 g $NaSiO_3 \cdot 9H_2O$ (cz.) rozpuszcza się [2] w 200 ml gorącej wody i sączy. Przezroczysty roztwór po oziębieniu wlewa się, stale przy tym mieszając, do 100 ml HCl (1 : 1). Roztwór powinien mieć odczyn kwaśny. Poddaje się go dializie, aż przy próbie z $AgNO_3$ pojawi się tylko słabe zmętnienie, lecz nie osad. Uzyskuje się bezbarwną, przezroczystą ciecz, która z czasem mętnieje.

4) Żel kwasu krzemowego, p. krzemionkowy żel.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nie ulatniające się z HF. Do 0,5 preparatu w tyglu platynowym dodaje się 1 ml H_2SO_4 i 10 ml stęż. HF, odparowuje do sucha i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg. Należy wykonać ślepą próbę.

2. Chlorki. 1 g preparatu ługuje się 50 ml wody i 1 ml HNO_3 przez 15 min, sączy i do przesączu dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,05 mg Cl^-.

3. Siarczany. Gotuje się 1 g preparatu z 20 ml wody i 0,5 ml HCl przez 5 min i sączy. Przesącz zobojętnia się rozc. NH_4OH, rozcieńcza do 25 ml, dodaje 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,2 mg SO_4^{2-}.

4. Metale ciężkie. Gotuje się 1 g preparatu z 40 ml wody i 5 ml HCl przez 5 min, sączy na gorąco i odparowuje przesącz do sucha. Do osadu dodaje się 0,5 ml 1 n HCl i 20 ml gorącej wody, ługuje przez 2 min, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml; 35 ml tego roztworu rozcieńcza się do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości 0,02 mg Pb^{2+}, 0,2 ml 0,1 n HCl i 10 ml wody siarkowodorowej.

5. Żelazo. Do 15 ml roztworu pozostałego z poprzedniej próby dodaje się 2 ml HCl, ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto 0,01 mg Fe^{3+}.

Krzemu czterochlorek

$SiCl_4$

Silicium tetrachloratum — Хлористый (четырёххлористый) кремний — Silicon tetrachloride (chloride) — Siliciumtetrachlorid

C. cz. 169,90

Własności

Bezbarwna, przezroczysta, ruchliwa i silnie na powietrzu dymiąca ciecz o gęstości 1,52 (0 °C), tt. —68 °C i tw. 57,5 °C. Pod wpływem wody rozkłada

[1] Wg TUMXП 2981-51 preparat taki powinien tracić przy prażeniu najwyżej 10% i zawierać chlorków (Cl) do 0,01%, siarczanów (SO_4) do 0,5%, azotanów (NO_3) do 0,01%, żelaza (Fe) do 0,001%, miedzi (Cu) do 0,0005%, ołowiu (Pb) do 0,05% i metali alkalicznych oraz magnezu (w przeliczeniu na Na_2O) do 0,05%.

[2] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 619; Kariakin i Angiełow, str. 256.

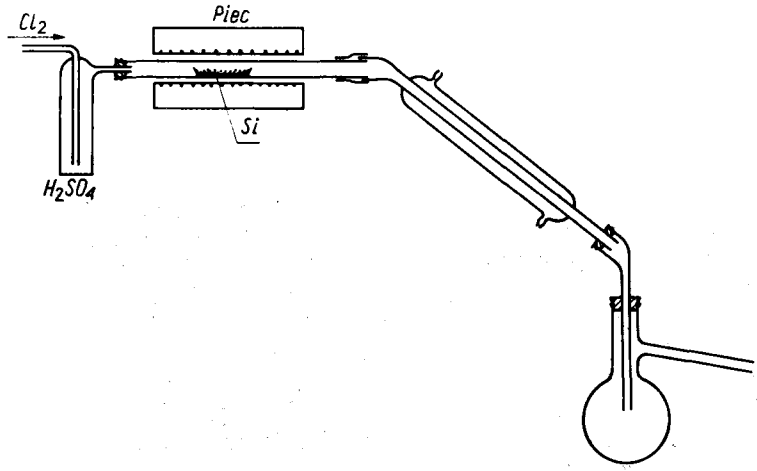
się na kwas krzemowy i HCl. Rozpuszcza się w C_6H_6, eterze, $CHCl_3$ i eterze naftowym. Z alkoholami tworzy estry kwasu krzemowego.

Wymagania techniczne wg WWT (1962) dla gatunku cz.

Zawartość $SiCl_4$, %	98—102
Wolny chlor (Cl_2), maks., %	0,1
Siarczany (SO_4), maks., %	0,06
Żelazo (Fe), maks., %	0,005
Substancje nielotne, maks.	0,1

Otrzymywanie [1]

W rurze z jenajskiego szkła o długości ok. 60 cm i średnicy 2—3 cm umieszcza się łódeczkę z krzemem lub grubosproszkowanym żelazokrzemem o jak największej zawartości Si. Rurę wstawia się do pieca elektrycznego, nasadza na nią chłodnicę, którą łączy się z kolbą destylacyjną jako odbie-



Rys. 21. Otrzymywanie $SiCl_4$ (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 606, rys. 228)

ralnikiem (rys. 21). Rura powinna być lekko nachylona w kierunku chłodnicy i dostatecznie wystawać z pieca, aby kondensujący się $FeCl_3$ nie zatkał chłodnicy. Aparatura powinna być szczelna, dokładnie osuszona i zabezpieczona rurką z $CaCl_2$ przed przedostaniem się wilgoci do kolby (grozi to zatkaniem rurki odpływowej). Rurę ogrzewa się do temp. 400 °C i przepuszcza przez nią strumień Cl_2, nie zawierającego O_2 i osuszonego za pomocą H_2SO_4, żelu krzemionkowego i P_2O_5. Gdy zacznie się reakcja, można ogrzewać słabiej, gdyż reakcja łączenia się Si z Cl_2 jest egzotermiczna. Otrzymany $SiCl_4$ poddaje się frakcyjnej destylacji. Jeśli produkt nie ma zawierać Cl_2, destyluje się ponownie, lecz w obecności wiórów Cu. Przechowuje się w zatopionych ampułkach. Wydajność prawie ilościowa.

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 606.

Krzemu czterofluorek

SiF_4

(Fluorek krzemu)

Silicium tetrafluoratum — Фтористый (четырёхфтористый) кремний — Silicon tetrafluoride (fluoride) — Siliciumfluorid

C. cz. 104,08

Własności

Bezbarwny gaz o ostrym zapachu. Trujący. Silnie higroskopijny. Na wilgotnym powietrzu tworzy gęste mgły. Woda rozkłada go na kwas krzemowy i HF (względnie H_2SiF_6). Gęstość 4,69 g/l w war. norm., tt. —90,2 °C (pod ciśn. 1318 mm Hg), temp. sublimacji —95,7 °C. Temp. kryt. —1,5 °C. Nie atakuje szkła, rtęci, smaru do kurków, kauczuku.

Otrzymywanie

1) W szklanej kolbie [1], słabo ogrzewanej za pomocą łaźni piaskowej, działa się stęż. H_2SO_4 na fluoryt (z którego uprzednio usunięto węglany za pomocą HF) i na czysty piasek kwarcowy (99,9% SiO_2) wzięty w nadmiarze w stosunku do ilości wynikającej z równania

$$2\,CaF_2 + SiO_2 + 2\,H_2SO_4 = SiF_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O$$

Kolbę łączy się za pomocą szlifów z chłodnicą i dwoma naczynkami kondensacyjnymi, z których pierwsze chłodzone jest mieszaniną acetonu i stałego CO_2 (—78 °C), a drugie ciekłym tlenem (—183 °C). W pierwszym naczyńku kondensują zanieczyszczenia (HF), a w drugim — SiF_4. Drugie naczyńko zamyka się rurką z P_2O_5. Produkt reakcji można przesublimować lub przedestylować pod niewielkim nadciśnieniem, biorąc frakcję środkową.

2) Przez rozkład H_2SiF_6. Do 1 l 60-proc. H_2SiF_6 w żelaznym zbiorniku wkrapla [1] się 2 l stęż. H_2SO_4 z wkraplacza, którego nóżka wchodzi do żelaznej rurki przylutowanej do dna zbiornika żelaznego. Powstający równocześnie HF zostaje zatrzymany przez stęż. H_2SO_4 w płuczce, przez którą przepływają powstające gazy.

3) W pireksowej rurce o długości 20 cm i średnicy 30 mm umieszcza [2] się $BaSiF_6$. Rurka jest z jednej strony zatopiona, a z drugiej łączy się z rurką o mniejszej średnicy, która z kolei łączy się z dwoma naczyńkami kondensacyjnymi. Pierwsze z nich, chłodzone acetonem i stałym CO_2, służy do zatrzymywania zanieczyszczeń (HF, H_2SiF_6), a drugie, chłodzone ciekłym powietrzem, do kondensowania SiF_4. Naczyńka łączy się z pompą próżniową. Złącza są na szlif. Aparatura powinna być wewnątrz sucha.

Najpierw wytwarza się próżnię i podwyższając temperaturę rurki pyreksowej do 200 °C suszy się $BaSiF_6$. W temp. 300 °C zaczyna się rozkład soli i kończy w temp. 500 °C. Pierwsze porcje gazu są najbardziej zanieczyszczone i należy je odrzucić. Produkt jest barwy białej. Wydajność ok. 75%. Czystość co najmniej 98%.

[1] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 202.
[2] C. J. Hoffman i H. F. Gutowsky, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 145.

Krzemu dwutlenek

SiO_2

(Krzemionka)

Silicium bioxydatum — Кремневый ангидрид — Silicon dioxide, silica — Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid

C. cz. 60,08

Własności

W przyrodzie występuje w postaci krystalicznej (np. kwarc, kryształ górski) o gęstości 2,65 i bezpostaciowej (np. chalcedon, agat) o gęstości 2,26. Topi się tworząc szkło. Kwarc odznacza się b. małym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Nie rozpuszcza się w wodzie i w kwasach, z wyjątkiem HF. Nieco rozpuszcza się w gorących ługach.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY HKXП 682-41[1]		GOST 9428-60[2]	
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość SiO_2 min., %	99,9	99,5		
Ziarnistość	[3]	[4]		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) straty prażenia	0,02	0,08	1,5	3,0
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,001	0,005
3) żelazo (Fe)			0,002	0,005
4) substancje rozp. w HCl	0,05	0,1		
5) pozostałość po odpędzeniu SiO_2 w postaci SiF_4 (siarczany)			0,2	0,5

Otrzymywanie

1) Praży się do temp. 1000 °C kwas krzemowy.

2) Kwarc lub kryształ górski silnie ogrzewa się i zanurza do zimnej wody. W ten sposób uzyskuje się piasek kwarcowy.

3) 1 kg naturalnego białego piasku umieszcza się[5] w dużej, porcelanowej zlewce, dodaje 400 ml wody królewskiej, miesza przez 40 min, ciecz zlewa, dodaje 40 ml HCl (1,19) i miesza ogrzewając przez 40 min. Jeszcze raz przemywa się kwasem solnym, tym razem przez godzinę, po czym przemywa się piasek najpierw wodą wodociągową, a następnie destylowaną, aż usunie się HCl (próba z $AgNO_3$). Piasek odsącza się, podsusza i w końcu praży przez 1 godz w porcelanowych tyglach w temp. 700—800 °C. Uzyskuje się 950 g piasku o zawartości 99,9% SiO_2.

---

[1] Dla piasku kwarcowego.

[2] Wg TWT/POCh/Wyr/55/62 prep. powinien zawierać 97—100% SiO_2 (cz. d. a.) lub 95—100% SiO_2 (cz.). Inne wymagania, jak w TWT dla H_2SiO_3 (str. 389).

[3] Przechodzi przez sito z otworami 0,2—0,5 mm.

[4] Przechodzi przez sito z otworami 0,5—1 mm.

[5] Kariakin i Angiełow, str. 445.

Badanie czystości piasku kwarcowego (wg Mercka)

1. Substancje rozp. w HCl. Przez 4 godz ogrzewa się na łaźni wodnej 20 g preparatu z 20 ml 25-proc. HCl i 100 ml wody, często wstrząsając, po czym chłodzi, rozcieńcza do pierwotnej objętości i sączy. Z 50 ml przesączu po odparowaniu i wyprażeniu może pozostać maksimum 1 mg osadu.

2. Straty prażenia. 5 g preparatu praży się do stałego ciężaru. Może ubyć maks. 1 mg.

3. Chlorki. 1 g preparatu wytrząsa się z 20 ml wody, sączy i do przesączu dodaje 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Może pojawić się najwyżej opalescencja.

L

Lit

Li

Lithium — Литий — Lithium - Lithium

C. at. 6,939

Własności

Srebrzystobiały metal o gęstości 0,534 (20 °C), tt. 180,5 °C, tw. 1326 °C — 1387 °C (dane rozbieżne). Na suchym powietrzu nie zmienia się, na wilgotnym szybko, choć wolniej niż inne metale alkaliczne, przemienia się w LiOH. Ogrzany do temp. 200 °C pali się bardzo gorącym płomieniem. Łatwo łączy się z azotem, wodorem, halogenem czy siarką. Reaguje łatwo z wodą i kwasami. Lit i jego związki barwią płomień palnika gazowego na karminowoczerwono. Przechowuje się w gazolinie ($d = 0{,}56$).

Wymagania techniczne (dla litu otrzymanego elektrolitycznie)

Gatunek	GOST 8774-58[1])	
	LE-1	LE-2
Zawartość min., %	98	97
Zanieczyszczenia maks., %:		
1) potas (K)	0,2	0,3
2) sód (Na)	0,8	1,0
3) magnez (mg)	0,3	0,5
4) wapń (Ca)	0,05	0,10
5) glin (Al)	0,03	0,05
6) żelazo (Fe)	0,01	0,03
7) mangan (Mn)	0,005	0,020
8) krzemionka (SiO_2)	0,2	0,4
9) azot (azotkowy)	0,05	0,20

[1]) Metody analizy: GOST 8775-58.

Otrzymywanie

1) Przez elektrolizę stopionego LiBr [1]. W miedzianym elektrolizerze wg Muthmanna topi się w łuku elektrycznym LiBr, do którego dodano 10—15% LiCl (w celu obniżenia temp. topnienia LiBr oraz zmniejszenia oporu kontaktowego na granicy węgiel-stop), i elektrolizuje prądem o natężeniu 100 A i napięciu 10 V (między elektrodami). Anodą jest pręt grafitowy, a katodą dwa pręty żelazne o grubości 4 mm. Wydzielony na prętach żelaznych lit usuwa się co pewien czas za pomocą żelaznej łyżki i jeszcze ciekły wylewa na zimne płyty kamienne. Od resztek soli uwalnia się go przez przetopienie w łaźni parafinowej o temp. 180—200 °C. Sól opada na dno, metal zaś wypływa na powierzchnię. Po oziębieniu myje się benzyną i przechowuje w gazolinie (0,56) w naczyniach, całkowicie nią wypełnionych i dobrze zamkniętych.

2) Przez elektrolizę roztworu LiCl w zupełnie suchej pirydynie [2]. Gęstość prądu 0,2—0,3 A/dcm^2, napięcie 14 V. Wydajność ok. 25%. Pirydyna powinna być zupełnie sucha, gdyż obecność wody utrudnia lub w ogóle uniemożliwia elektrolizę.

3) Oczyszczanie techn. litu. Lit uzyskany przez elektrolizę stopionego LiCl z dodatkiem KCl zawiera kilka procent K. W celu oczyszczenia [3] ogrzewa się metal do temp. 700—800 °C w strumieniu H_2. W tych warunkach tylko Li tworzy LiH. Potas ulatnia się, gdyż jego wodorek w tych warunkach rozkłada się. LiH rozkłada się w próżni w temp. 1000 °C, przy czym Li kondensuje się na żelaznym cylindrze, chłodzonym wodą i umieszczonym w naczyniu reakcyjnym.

Litowy azotan

$LiNO_3 \cdot 3H_2O$

Lithium nitricum — Азотнокислый литий, нитрат лития — Lithium nitrate — Lithiumnitrat

C. cz. 122,99

Własności

Bezbarwne, rozpływające się na powietrzu kryształy, topniejące w temp. 30 °C, które można całkowicie odwodnić przez dłuższe ogrzewanie w próżni do temp. 200 °C. Bezwodna sól ma gęstość [4] 2,38 i topi się w ok. 270 °C (dane rozbieżne od 247 °C do 270 °C). Stopiony $LiNO_3$ atakuje szkło. Rozpuszcza się dobrze w wodzie (p. Poradnik, str. 192) i alkoholu.

---

[1] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 845.

[2] H. E. Patten, W. R. Mott: *J. phys. chem.* **12**, 49 (1908); R. Müller, F. Hölzl, A. Pontoni, O. Wintersteiner: *Mh. Chem.* **43**, 419 (1922) (wg Gmelina).

[3] A. Guntz i W. Broniewski: *J. chim. phys.* **7**, 468 (1909).

[4] Gęstość (d^{20}) roztworów wodnych w zależności od stężenia w % wag. (soli bezwodnej), p. Poradnik, str. 137).

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT/1961/ (sól bezw.) Cz. d. a.	WWT/1961/ (sól bezw.) Cz.	Baker An. reag.	Rosin sól bezw.
Zawartość głównego składnika min., %			97,0	
pH 5-proc. roztworu			6,0—8,0	
Straty suszenia w temp. 120°C, maks., %	3	4		4,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,010	0,010
2) wolny kwas (HNO_3)	0,01	0,02		wg przep.
3) wolna zasada (Li_2CO_3)	0,007	0,014		
4) amoniak (NH_3)	0,002	0,005		0,003
5) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,002	0,002
6) siarczany (SO_4)	0,01	0,01	0,10	0,030
7) fosforany (PO_4)	0,001			0,001
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,001	0,001	0,001	0,002
10) bar (Ba)	0,003	0,006	0,002	0,005
11) wapń (Ca)	0,015	0,03	0,020	0,020
12) magnez (Mg)	0,01	—		0,010
13) inne metale alkaliczne (chlorki)	0,5	1,0	0,10 (K) 0,20 (Na)	0,2

Otrzymywanie

Otrzymuje się przez rozpuszczenie Li_2CO_3 (cz.) w HNO_3 (cz. d. a.) i odparowanie w temp. 18 °C. Powyżej temp. 30 °C krystalizuje sól $LiNO_3 \cdot 0{,}5H_2O$.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i ogrzewa przez 30 min. na łaźni. Osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

2. Straty prażenia. 1 g preparatu suszy się w temp. 120 °C do stałego ciężaru. Strata masy nie powinna przekraczać 4%.

3. Kwasowość, zasadowość. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody i dodaje 1 kroplę 0,1-proc. czerwieni metylowej. Jeśli pojawi się czerwone zabarwienie, powinno przejść w żółte po dodaniu najwyżej 0,2 ml 0,02 n NaOH, a jeśli pojawi się żółte, powinno przejść w czerwone po dodaniu najwyżej 2 ml 0,02 n kwasu.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej, do której wzięto 0,02 mg Cl^-.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 5 ml wody, dodaje 5 ml HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 30 ml wody. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 ml 0,1 n HCl i 1 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,1 mg SO_4^{2-}, 1 ml 0,1 n HCl i 1 ml 1 n $BaCl_2$.

6. Fosforany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 6,5 ml 25-proc. H_2SO_4 i ogrzewa do pojawienia się dymów SO_3. Chłodzi się, ostrożnie dodaje 20 ml wody, po 1 ml obu odczynników [1]) na PO_4^{3-} i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze, do którego

[1]) Odczynnik A: 5 g molibdenianu amonowego rozpuszcza się w 100 ml 1 n H_2SO_4. Odczynnik B: 0,2 g siarczanu *p*-metyloaminofenolu (metolu) rozpuszcza się w 100 ml wody i dodaje 20 g $NaHSO_3$.

wzięto 0,02 mg PO_4^{3-}, 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml odczynników na jon PO_4^{3-} oraz który rozcieńczono do tej samej objętości co badany roztwór.

7. Amoniak. Do roztworu 0,7 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg NH_3.

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

9. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie zawierającej 0,02 mg Fe^{3+}.

10. Bar. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody, sączy i przesącz dzieli na 2 równe części. Do jednej z nich dodaje się 1 ml 10-proc. H_2SO_4 — do drugiej — 1 ml wody. Po upływie 2 godz obie części powinny być jednakowo przezroczyste.

11. Wapń. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml HCl i ogrzewa do wrzenia. Do roztworu dodaje się 5 ml 4-proc. $(NH_4)_2S_2O_4$, alkalizuje NH_4OH i pozostawia na 4 godz. Sączy się przez tygiel sączący i osad przemywa wodą dopóty, dopóki nie usunie się $(NH_4)_2C_2O_4$. Tygiel umieszcza się w zlewce, zalewa wodą, dodaje 3 ml H_2SO_4, ogrzewa do temp. 80 °C i przesącz miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ do pojawienia się nieznikającego w ciągu 30 sek różowego zabarwienia. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,5 ml 0,1 n $KMnO_4$.

12. Magnez. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 45 ml wody, dodaje 0,5 ml 0,1-proc. żółcieni tytanowej i 15 ml 30-proc. NaOH. Różowe zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości 0,1 mg Mg^{2+} i te same ilości odczynników.

13. Potas i sód. 0,4 g preparatu odparowuje się w małej kolbce 2 razy z 5 ml HCl do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 1 ml wody, dodaje 1 kroplę 10-proc. HCl, potem 10 ml alkoholu izoamylowego i ogrzewa w celu odparowania warstwy wodnej. Następnie dodaje się 3 krople HCl i gotuje przez 3 min. Jeśli ukaże się osad, sączy się, przemywa go alkoholem amylowym i suszy w temp. 110 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 2,0 mg.

Litowy azotek

Li_3N

Lithium nitrogenatum — Азотистый литий — Lithium nitride — Lithiumnitrid

C. cz. 34,82

Własności

Rubinowoczerwone, przeświecające kryształy o gęstości 1,28 (na podstawie danych rentgenowskich) i tt. 840—845 °C. Na powietrzu szybko zmieniają się, a woda rozkłada je z wydzieleniem NH_3.

Otrzymywanie

Reakcję przeprowadza się w stalowej rurze [1] o długości 90 cm i średnicy ok. 5 cm. Rurę umieszcza się w piecu elektrycznym. Końce rury owija się kilku zwojami rurki ołowianej, przez którą przepuszcza się wodę. Azot do reakcji nie może zawierać wilgoci, O_2 ani H_2. Oczyszcza się go, przepuszczając (kolejno) nad P_2O_5, gorącym proszkiem Cu i przez roztwór $Na_2S_2O_4$, a następnie susząc za pomocą stałego KOH, stęż. H_2SO_4 i P_2O_5. Rurę ogrzewa się do temp. 200 °C i przepuszcza przez nią azot. Chłodzi się rurę i wprowadza do niej (od strony wylotowej) 2 łódeczki żelazne: najpierw małą zawierającą jeden kawałek litu o objętości ok. 0,5 ml, a następnie dużą z 10—12 takimi kawałkami litu. Rurę zamyka U-rurka z P_2O_5, płuczka pusta (zabezpieczenie) i płuczka z H_2SO_4 do kontroli szybkości przepływu N_2. Na rurce odpływowej tej płuczki znajduje się kurek. Lit umieszczony w małej łódeczce służy do usunięcia ewentualnych resztek wilgoci czy tlenu z azotu.

Najpierw przepuszcza się azot przez godzinę, nie grzejąc rury w celu usunięcia powietrza, które mogło się dostać do rury podczas wprowadzania łódek. Następnie stopniowo podwyższa się temperaturę najwyżej do 450 °C (w temp. 500 °C Li_3N zaczyna reagować z żelazem [2]). Lit reaguje z azotem w temp. pokojowej, lecz bardzo powoli. Dlatego reakcję przeprowadza się w temperaturze wyższej. Reakcja jest bardziej gwałtowna w temp. 370 °C i trzeba albo zamknąć kurek, albo zwiększyć strumień azotu. Gdy azot nie jest silnie pochłaniany, otwiera się powoli kurek i dalej ogrzewa do temp. 450 °C, aż ustanie pochłanianie azotu. Chłodzi się w strumieniu N_2.

Uzyskany produkt zawiera 95—99% Li_3N w zależności od czystości użytego litu. Pierwsza łódeczka zawiera także czysty Li_3N, jeśli azot był zupełnie czysty, lecz często zawiera również drobne ilości tlenku i wodorotlenku litowego.

Litowy bromek

LiBr

Lithium bromatum — Бромистый литий, бромид лития — Lithium bromide — Lithiumbromid

C. cz. 86,85

Własności

Biała, rozpływająca się na powietrzu, krystaliczna substancja (układ regularny) o gęstości 3,463 (25 °C) i tt. 549 °C. W temp. pokojowej z roztworów LiBr można uzyskać kryształy $LiBr \cdot 2H_2O$, a powyżej 44 °C z jedną cząsteczką H_2O, którą tracą w temp. 159 °C. W wodzie dobrze rozp. [3]: w 100 g nasyconego w temp. 30 °C roztworu jest 59,62 g bezw. LiBr. Rozpuszcza się w alkoholu i eterze.

[1] E. Masdupny i F. Gallais, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 1; E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 870.

[2] Bezpieczniej jest więc pokryć wnętrze łódeczki stopionym LiF.

[3] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 137.

Wymagania techniczne

Gatunek	ТУ МХП 2829-61 Sojuzchimexport[1]) Cz.	B.D.H.[2]) (Cz.)
Zawartość LiBr min., %	97	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %		
2) chlorki (Cl)	0,05	0,05
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02
4) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002
5) żelazo (Fe)	0,001	0,002
6) substancje nierozp. w H_2O	0,02	
substancje nierozp. w alkoholu	0,2	

Otrzymywanie [3])

1) $LiBr \cdot 2H_2O$ można otrzymać przez rozpuszczenie Li_2CO_3 (cz.) w HBr (cz. d. a.) i powolne oziębianie roztworu. Można też strącić z roztworu nasyconego w temp. 15 °C przez przepuszczanie suchego HBr.

2) Oczyszczanie handlowego LiBr. 250 g bezw. LiBr miesza się z niewystarczającą do całkowitego rozpuszczenia ilością lodu, otrzymanego z dwukrotnie destylowanej i nie zawierającej powietrza wody. Gdy roztwór osiągnie temp. pokojową, sączy się. Przesącz pozbawia się części wody przez odparowanie w próżni (0,1 mm Hg) przy stopniowo wzrastającej temperaturze do 40 °C, oziębia, wydzielone kryształy odsącza i cały proces powtarza.

Litowy chlorek

LiCl

Lithium chloratum — Хлористый литий, хлорид лития — Lithium chloride — Lithiumchlorid

C. cz. 42,39

Własności

Bezbarwna, krystaliczna (układ regularny) substancja, higroskopijna i rozpływająca się, o gęstości [4]) 2,068 (25 °C), tt. 614 °C i tw. (oblicz.) ok. 1380 °C. Rozpuszcza się w wodzie [5]), alkoholach, acetonie, pirydynie i szeregu innych cieczy organicznych.

Istnieją także wodziany tej soli.

---

[1]) Dla $LiBr \cdot 2H_2O$.

[2]) Dla LiBr.

[3]) Wg Gmelina, Nr systematyczny **20** (Li), str. 168 i nast.

[4]) Gęstość (d^{20}) roztworów wodnych w zależności od stężenia (w % wag.) p. Poradnik, str. 137.

[5]) Rozpuszczalność LiCl w wodzie p. Poradnik, str. 192.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1961)		TY MXII OPY 104-58			Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość LiCl min., %	99,0	96,5	68	67	65	99,0	98
pH 5-proc. roztworu (lub odczyn)				wg przep.		6,0—8,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) straty suszenia	0,5	1,0				0,5	
2) substancje nierozp. w H_2O	0,010	0,02	0,002	0,007	0,02	0,010	0,010
3) wolna zasada (Li_2CO_3)	0,03	0,06				0,03	wg przep.
4) azotany (NO_3)	0,001	0,005	0,001	0,003	0,01	0,001	0,005
5) siarczany (SO_4)	0,02	0,02	0,03	0,05	0,2	0,02	0,020
6) amoniak (NH_3)	0,003	0,006					0,003
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,001	0,002	0,005	0,002	0,001
8) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,002	0,005	0,01	0,001	0,002
9) bar (Ba)	0,003	0,006	0,002	0,005	0,01	0,003	0,005
10) wapń (Ca)	0,010	0,04	0,002	0,005	0,01	0,010	0,020
11) magnez (Mg)							0,010
12) fosforany (PO_4)			0,001	0,003	0,01		0,001
13) inne metale alkaliczne (chlorki)	0,5	1,0	0,1	0,2	0,5	[1]	0,2

Otrzymywanie

1) Do 42 ml HCl (1,19; cz. d. a.) stopniowo dodaje się [2] 23—25 g Li_2CO_3 (cz.), tak aby część Li_2CO_3 pozostała w nadmiarze. Sączy się, przesącz odparowuje do pojawienia się obfitego osadu soli, chłodzi i odsącza kryształy. Wydajność 40 g (ok. 85%).

2) Do 68 ml HCl (1,19; cz. d. a.) stopniowo dodaje się [3] 25 g Li_2CO_3 (cz.), po czym do roztworu dodaje się 75 ml wody i sączy. W przesączu oznacza się zawartość SO_4^{2-} i Ca^{2+}. Roztwór rozcieńcza się 400—450 ml wody, ogrzewa do wrzenia i dodaje dokładnie odmierzoną ilość $BaCl_2$, potrzebną do strącenia siarczanów. Ogrzewa się przez 2—3 godz i po kilku godzinach stania sączy. Przesącz ogrzewa się, dodaje NH_4OH (0,91; ch. cz.) do odczynu słabo alkalicznego (wobec fenoloftaleiny) i dodaje potrzebną ilość roztworu $(NH_4)_2C_2O_4$ do strącenia Ca^{2+}. Ogrzewa się przez 2 godz i po opadnięciu osadu sączy. Przesącz odparowuje się, aż jego temperatura wzrośnie do 168—170 °C (roztwór jest wtedy 60—65-proc.). Oziębia się roztwór, odsącza kryształy i w ten sam sposób przekrystalizowuje. Uzyskuje się ok. 20 g kryształów ch. cz. Z ługu pokrystalicznego można uzyskać jeszcze 10 g kryształów gatunku cz.

3) Zupełnie bezwodny LiCl można otrzymać przez odparowywanie w strumieniu HCl do sucha lub działaniem $SOCl_2$ na wilgotny [4] preparat $LiCl_2$ (sposób postępowania taki sam, jak w przypadku $CoCl_2$).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość LiCl. 1,3 g preparatu uprzednio wysuszonego w temp. 120 °C rozpuszcza się w wodzie uzyskując 50 ml roztworu. 5,0 ml przenosi się do kolbki stożkowej, dodaje 50 ml wody i stale mieszając wlewa 50 ml 0,1 n $AgNO_3$. Dodaje się 3 ml HNO_3, 3 ml nitrobenzenu i dobrze wstrząsa przez 1 min. Następnie dodaje się 3 ml 10-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$ i odmiareczkowuje $AgNO_3$ za pomocą 1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,004239 g LiCl.

[1] 0,20% (Na) i 0,10% (K).
[2] Kariakin i Angiełow, str. 320.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 321.
[4] A. R. Pray, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 153.

2. Substancje nierozp. w H_2O, amon, bar, metale ciężkie, żelazo, wapń, magnez. Oznacza się tak samo jak w przypadku $LiNO_3 \cdot 3H_2O$.

3. Wolna zasada lub kwas. Do roztworu 2 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 kroplę 0,1-proc. czerwieni metylowej. Do zmiany barwy powinno wystarczyć 0,3 ml 0,02 n HCl lub NaOH.

4. Azotany. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać przez 10 min.

5. Siarczany. Do roztworu 1 g preparatu w 15 ml wody dodaje się 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,2 mg SO_4^{2-}.

6. Fosforany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml odczynnika na fosforany (str. 397). Dalej postępuje się, jak w przypadku badania $LiNO_3$.

7. Potas i sód. Rozpuszcza się 0,4 g preparatu w 1 ml wody, dodaje 1 kroplę 10-proc. HCl i postępuje dalej jak z $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ (str. 398, od wyrazu: „potem").

Litowy siarczan

$Li_2SO_4 \cdot H_2O$

Lithium sulfuricum — Сернокислый литий, сульфат лития — Lithium sulphate (sulfate) — Lithiumsulfat

C. cz. 127,95

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości [1] 2,06. Powyżej temp. 100 °C tracą wodę i tworzą sól bezwodną, silnie higroskopijną o gęstości 2,228 i tt. 859 °C. Rozpuszczają się w wodzie: w 100 g nasyconego w temp. 25 °C roztworu znajduje się 25,79 g Li_2SO_4 (bezw.) Nie rozpuszczają się w bezw. alkoholu, acetonie.

Wymagania techniczne

	WWT (1961)		TV MXII-4297-54			B.D.H.	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
Zawartość głównego składnika min, %						99	
pH 5-proc. roztworu							6,0—8,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,01	0,05		0,010
2) wolny kwas (H_2SO_4)	0,01	0,02	wg przepisu [2]			0,1 ml N/1 %	
3) wolna zasada (Li_2CO_3)	0,007	0,014				0,05 „ „	

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 137.

[2] 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody. Sporządza się dwa takie roztwory. Do jednego z nich dodaje się 1—2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Jeśli pojawi się różowe zabarwienie, powinno ono zniknąć po dodaniu 1 kropli 0,1 n HCl. Do drugiego roztworu dodaje się 1—2 krople 0,1-proc. oranżu metylowego. Jeśli pojawia się różowe zabarwienie, powinno zmienić się na żółte po dodaniu 1 kropli 0,1 n NaOH.

Gatunek	WWT (1961)		TY MXII-4297-54			B.D.H.	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
4) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,002	0,005	0,02	0,002	0,002
5) azotany (NO_3)	0,001	0,005				0,002	0,001
6) fosforany (PO_4)	0,001	—	0,001	0,003	0,01		
7) amoniak (NH_3)	0,002	0,005					
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,001	0,002	0,005	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,0005	0,001
10) wapń (Ca)	0,015	0,03	0,002	0,005	0,02		
11) magnez (Mg)	0,01	—					
12) inne metale alkaliczne (chlorki)	0,5	1,0					
13) sód (Na)			0,1	0,2	0,5	0,01	0,20
14) potas (K)						0,01	0,10

Otrzymywanie [1]

Do zawiesiny 50 g techn. Li_2CO_3 w 150 ml wody stopniowo dodaje się H_2SO_4 (cz.; 1 : 4) tak, aby nieco węglanu zostało (odczyn roztworu powinien być słabo zasadowy wobec fenoloftaleiny). Zużywa się ok. 200 ml H_2SO_4. Gdy roztwór sklaruje się, sączy się, rozcieńcza wodą do gęstości 1,10 i gotuje przez kilka godzin w celu strącenia wapnia. Gdy osad opadnie, sączy się, przesącz zobojętnia H_2SO_4 i odparowuje, aż objętość cieczy wyniesie 40—50 ml. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Uzyskuje się ok. 25 g preparatu (cz.). Wydajność 45%.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,3 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody wolnej od CO_2 i roztwór przepuszcza przez kolumnę z wymieniaczem jonowym (Zeo-Karb 225 lub Amberlit IR 120). Kolumnę przemywa się wodą wolną od CO_2 i przesącz oraz wodę z przemywania miareczkuje 0,1 n NaOH, używając czerwieni metylowej jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,006398 g $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i roztwór rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być bezbarwny i przezroczysty.

3. Wolny kwas, wolna zasada. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl do pH 7,0. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,5 ml 0,02 n NaOH lub 0,25 ml 0,02 n HCl.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa od opalescencji ślepej próby, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

5. Azotany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga [2] i 10 ml stęż. H_2SO_4 oraz ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

6. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej jak na str. 372 (od wyrazów „i miesza".).

7. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przez roztwór przepuszcza H_2S w ciągu kilku sekund. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu sporządzonego w sposób następu-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 319.

[2] 0,2 g karminu indygowego rozpuszcza się w 500 ml 5 n H_2SO_4 i 20 ml HCl, po czym rozcieńcza 5 n H_2SO_4 do 1 l. Roztwór tak się nastawia, aby do odbarwienia 10 ml tego roztworu wystarczyło 0,2 mg NO_3^- (po dodaniu 12 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzaniu do wrzenia).

jący: do 0,02 mg Pb^{2+} dodaje się 3 ml 5 n CH_3COOH, 0,01 mg Fe^{3+}, rozcieńcza wodą do 40 ml, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i w ciągu kilku sekund przez otrzymany roztwór przepuszcza H_2S.

8. Sód i potas. Oznacza się je fotometrem płomieniowym.

Litowy węglan

Li_2CO_3

Lithium carbonicum — Углекислый литий, карбонат лития — Lithium carbonate — Lithiumcarbonat

C. cz. 73,88

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 2,10; tt. 735 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 1,54 g Li_2CO_3 w temp. 0 °C, 1,18 g w temp. 50 °C, a 0,73 g w temp. 100 °C. Li_2CO_3 rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, nie rozpuszcza się w alkoholu.

Przy dłuższym ogrzewaniu (do 900 °C) rozkłada się na Li_2O i CO_2.

Wymagania techniczne

	WWT (1961)		ЦМТУ 2006-48 Sojuzchimexport		Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość Li_2CO_3 min., %	99,0	98,0	97	96	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w HCl	0,010	0,02			0,010
2) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,005	0,02	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,02	0,1	0,3	0,10
4) azotany (NO_3)			0,005	0,02	
5) fosforany (PO_4)			0,003	0,01	
6) azot całkow. (N)	0,001	0,003			0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,001	0,002	0,006	0,002
8) żelazo (Fe)	0,002	0,003	0,007	0,02	0,002
9) wapń (Ca)	0,030	0,06			0,030
10) inne metale alkaliczne (chlorki)	0,5	1,0	0,5	0,7	[1]

Otrzymywanie

1) Ogólnie węglan litowy otrzymuje się ze stężonych roztworów soli litowych działaniem Na_2CO_3, K_2CO_3 lub $(NH_4)_2CO_3$.

2) Oczyszczanie handlowego Li_2CO_3.

a) 25 g Li_2CO_3 rozpuszcza się [2] w 2 l wody o temp. pokojowej, co wymaga ok. pół godziny czasu i mieszania. Zawiesinę zanieczyszczeń i nierozpuszczoną resztę Li_2CO_3 odsącza się, a przesącz *w nieporysowanej* zlewce ogrzewa się stopniowo prawie do wrzenia, energicznie przy tym mieszając, aby wydzielający się Li_2CO_3 (ze względu na zmniejszającą się jego rozpuszczalność ze wzrostem temperatury) nie przylegał do ścian zlewki. Gdy strącanie jest zakończone, sączy się gorący roztwór przez szklany tygiel są-

[1] Do 0,10% K i 0,20% Na.

[2] E. R. Caley i P. J. Elving, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 1.

czący, osad przemywa 2—3 razy małymi ilościami wrzącej wody i suszy w temp. 110 °C. Wydajność ok. 40%.

W przesączu można rozpuścić nową porcję soli i cały cykl powtórzyć. Uzyskuje się nową porcję preparatu prawie tak czystego, jak za pierwszym razem.

b) Li_2CO_3 rozpuszcza się [1] w CH_3COOH, wapń strąca $(NH_4)_2C_2O_4$, magnez wodą barytową, a w przesączu strąca się bar kwasem siarkowym. Sączy się, przesącz odparowuje do sucha i lekko praży w celu usunięcia soli amonowych. Pozostałość rozpuszcza się w HCl (cz. d. a.) i za pomocą przedestylowanego $(NH_4)_2CO_3$ strąca się czysty Li_2CO_3.

Litowy wodorek

LiH

Lithium hydrogenatum — Водородистый литий — Lithium hydride — Lithiumhydrid

C. cz. 7,947

Własności

Biała, krystaliczna substancja (układ regularny) o gęstości 0,76 (z danych rentgenowskich) i tt. 686 °C. Woda rozkłada ją na LiOH i H_2. Z tlenem reaguje dopiero w temperaturze czerwonego żaru. Z alkoholem bezw. powoli tworzy alkoholan.

Otrzymywanie

W łódeczce z żelaza elektrolitycznego umieszcza się [2] czysty lit (w atmosferze Ar). Ponieważ stopiony lit dyfunduje przez żelazo, łódkę wkłada się do rury z żelaza elektrolitycznego, którą dla pewności wstawia się do jeszcze jednej żelaznej rury. Całość wkłada się do rury ze szkła Supremax lub kwarcu. Przepuszcza się czysty wodór i ogrzewa do temp. 600 °C. Reakcja przebiega szybko. W końcu podwyższa się temperaturę do 700 °C. W tej temperaturze LiH jest ciekły. Oziębia się w strumieniu H_2.

Otrzymywanie LiH w dużych ilościach, p. odsyłacz 2.

Litowy wodorotlenek

$LiOH \cdot H_2O$

Lithium hydroxydatum — Гидроокись лития, гидрат окиси лития — Lithium hydroxide — Lithiumhydroxyd

C. cz. 41,96

Własności

Biała substancja (układ jednoskośny), która przez powolne ogrzewanie do temp. 140 °C w strumieniu H_2 lub przez wielodniowe suszenie w próżni

[1] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 873.
[2] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 861; Supniewski, str. 371.

nad P_2O_5 traci wodę i przechodzi w LiOH (topniejący w temp. 462 °C i o $d = 1{,}46$ (wg danych rentgen.)) Podczas szybkiego ogrzewania w strumieniu H_2 początkowo traci część wody, potem topi się w temp. 445 °C i można ją przez wiele godzin ogrzewać do temp. 460—480 °C bez wpływu na skład stopu ($4Li_2O \cdot 5H_2O$). Dalszy stopniowy wzrost temperatury powoduje dalszą utratę wody i w końcu w temp. 660 °—780 °C pozostaje Li_2O.

W wodzie rozpuszcza się; nasycony roztwór zawiera 11,00% LiOH w temp. 21 °C. W alkoholu rozpuszcza się słabo.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [1] podano poniżej:

%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}
1	1,0102	4	1,0437	8	1,0862
2	1,0217	6	1,0650	10	1,1072

Wymagania techniczne

Gatunek	wg Mercka dla bezw. LiOH LAB.
Zawartość LiOH, min., %	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) Li_2CO_3	2
2) sód (Na)	0,2
3) potas (K)	0,05
4) chlorki (Cl)	0,04
5) siarczany (SO_4)	0,01
6) metale ciężkie (Pb)	0,002
7) żelazo (Fe)	0,001

Otrzymywanie [2] [3]

Miesza się równoważne ilości roztworów Li_2SO_4 i $Ba(OH)_2$, sączy i przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem w platynowej parownicy. Łatwo tworzą się roztwory przesycone, z których dopiero po kilku tygodniach wydzielają się duże, igiełkowate kryształy $LiOH \cdot H_2O$.

[1] D'Ans i Lax, str. 791.
[2] W. Barnes; *J. Chem. Soc.* [London] **1931**, 2605.
[3] Otrzymywanie bezw. LiOH, p. J. Bravo, p. Inorganic Syntheses, t. VII, str. 2.

Magnez

Mg

Magnesium — Магний — Magnesium — Magnesium

C. at. 24,312

Własności

Srebrzyście biały metal o gęstości 1,737, twardości ok. 2 (wg skali Mohsa), tt. 650 °C i tw. 1100 °C. W suchym powietrzu nie zmienia się przez długi okres czasu, w wilgotnym ulega korozji, przy czym tworząca się powierzchniowa warstewka, złożona głównie z zasadowego węglanu magnezowego, chroni metal przed dalszymi przemianami. Ogrzany do wyższej temperatury, spala się na powietrzu z silnie białym światłem. Z wodą w temp. pokojowej reaguje bardzo powoli, żywiej w temp. 100 °C, w atmosferze pary wodnej pali się. Reaguje z kwasami, łączy się z halogenami, siarką, azotem, fosforem, arsenem i innymi niemetalami. Jest silnym reduktorem.

Wymagania techniczne

	PN-63/H-82161[1]		GOST 804-62[2]	TWT/POCh/Wyr/22/61	Rosin
Gatunek	Mg 99,9	Mg 99,65	Mg	Cz. do reakcji Grignarda	
Cecha	Mg 1	Mg 2			
Zawartość Mg min., %	99,9	99,65	99,9	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) glin (Al)	0,02	0,10[3]	0,02		
2) żelazo (Fe)	0,04	0,05	0,04		0,030
3) krzem (Si)	0,01	0,05	0,01		
4) nikiel (Ni)	0,001	0,002	0,001		
5) miedź (Cu)	0,005	0,02	0,005		

[1] Podano dane tylko dla najczystszych gatunków. Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-57/H-04761.

[2] Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 851-51.

[3] Zawartości Al nie wlicza się do sumy zanieczyszczeń.

Gatunek	PN-63/H-82161		GOST 804-62	TWT/POCh/Wyr/22/61	Rosin
	Mg 99,9	Mg 99,65	Mg	Cz. do reakcji Grignarda	
Cecha	Mg 1	Mg 2			
6) sód (Na)	0,01	ślady	0,01		
7) potas (K)	0,005		0,005		
8) mangan (Mn)	0,04	—	0,04		
9) cynk (Zn)	—	0,15			0,005
10) metale ciężkie (Pb)					0,005
11) chlor (Cl)	0,005	0,02	0,005		
12) substancje nierozp. w HCl				0,1	wg przep.
13) substancje rozp. w eterze				0,1	
14) substancje strącalne NH_4OH (tlenki)					0,30
15) łącznie zanieczyszczeń	0,1	0,25	0,1		

Otrzymywanie i oczyszczanie

Technicznie otrzymuje się Mg przez elektrolizę np. stopionego, bezwodnego $MgCl_2$ z dodatkiem KCl (lub innych chlorków alkalicznych lub ziem alkalicznych). Można także uzyskać Mg metodą chemiczną, np. przez redukcję MgO berylem, glinem itp. Otrzymany metal poddaje się rafinacji [1].

W celu otrzymania [2] magnezu o czystości do 99,99% poddaje się handlowy Mg destylacji lub sublimacji. Sublimację przeprowadza się w żelaznej rurze o średnicy 60 mm i długości 50 cm, zaopatrzonej w szczelną, dokręcaną przykrywkę z nasadką do połączenia z pompą wytwarzającą wysoką próżnię. Na dnie tej rury umieszcza się krótką rurę żelazną z Mg, do której otworu wstawia się jedną lub dwie gęste siatki żelazne (zadaniem ich jest usuwanie Cl). Następnie wstawia się kondensator, tj. żelazną, stożkową rurę, złożoną z dwu połówek dociskanych do siebie za pomocą 2 pierścieni. Rurę tę wstawia się wierzchołkiem w kierunku pompy. W wierzchołku jest otwór. Wewnętrzną ścianę stożka opyla się MgO, aby zapobiec przyleganiu kondensatu do ścian.

Sublimuje się w temp. 600 °C pod ciśnieniem 10^{-3} mm Hg. Gdy powierzchnia kondensatora osiągnie temp. 400—500 °C, Mg osiada w postaci dendrytów. W wyższych temperaturach uzyskuje się duże monokryształy. Przesublimowany metal można jeszcze raz sublimować. Uzyskuje się wtedy produkt spektralnie czysty. Przesublimowany Mg można przetopić w atmosferze Ar pod ciśnieniem 300—400 mm Hg.

Badanie czystości magnezu do reakcji Grignarda (wg Rosina)

1. Rozpuszczalność w HCl. Do kolbki, zawierającej 2,5 g Mg, dodaje się 50 ml wody i HCl porcjami po 2—3 ml. Każdą następną porcję HCl dodaje się dopiero wtedy, gdy ustanie reakcja po wlaniu poprzedniej porcji. Razem potrzeba ok. 20 ml kwasu. Nie powinno być substancji nierozp. Roztwór rozcieńcza się do 100 ml (roztwór R).

[1] Gmelin, Nr systematyczny 27 (Mg), str. 121 do 145 (wyd. 8).
[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 798.

2. Metale strącalne amoniakiem. 40 ml roztworu R rozcieńcza się do 75 ml i rozpuszcza w nim 3 g NH_4Cl. Roztwór zobojętnia się amoniakiem i dodaje 5 kropli wody bromowej. Ogrzewa się do wrzenia, dodaje 2 ml stęż. NH_4OH, gotuje przez 1 min i sączy. Przesącz zachowuje się do próby na cynk. Osad zaś przemywa się gorącą wodą, suszy i praży. Wyprażonego osadu może być maks. 3,0 mg.

3. Cynk. Przesącz z próby 2 lekko zakwasza się HCl i rozcieńcza do 100 ml. Do 20 ml dodaje się 0,5 g winianu amonowego, 2 ml NH_4OH i wytrząsa się 10 ml roztworu 0,01 g ditizonu w 1 l $CHCl_3$. Jeśli $CHCl_3$ nie zabarwi się na różowo, nie ma Zn (i Cu) i badanie jest zakończone. Jeśli zaś $CHCl_3$ zabarwi się na różowo, przelewa się go do małego rozdzielacza i wytrząsa dwukrotnie z 15 ml ok. 0,01 n HCl. Chloroformowy roztwór odrzuca się, a do solnego ekstraktu w rozdzielaczu dodaje się ok. 0,5 m CH_3COONa do pH 4,5—5,0 i wytrząsa z 10 ml roztworu 10 mg ditizonu w 1 l CCl_4. Jeśli się pojawi różowe zabarwienie, nie może być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy 0,01 mg Zn^{2+} wytrząsa się z taką samą ilością CH_3COONa i roztworu ditizonu w CCl_4.

4. Metale ciężkie. Do 20 ml roztworu R (p. próba 1) dodaje się 10-proc. NH_4OH do pojawienia się lekkiego osadu, nie znikającego po zmieszaniu. Dodaje się tyle CH_3COOH, ile potrzeba do rozpuszczenia osadu, oraz 5 kropli nadmiaru kwasu i rozcieńcza roztwór do 50 ml. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 0,015 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 40 ml roztworu (B) oraz do roztworu A dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

5. Żelazo. Do 20 ml roztworu R (p. pkt. 1) dodaje się 2 ml HCl i ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, wstrząsa, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Zabarwienie nie powinno być intensywniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,015 mg Fe^{3+}.

Magnezowo-uranylowy octan

$Mg(UO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 12H_2O$

Magnesium-uranylium aceticum — Уксуснокислый магний уранил — Magnesium-uranyl acetate — Magnesium-uranylacetat

C. cz. 1134,82

Własności

Duże, łatwo wietrzejące kryształy o silnej szmaragdowozielonej fluorescencji. Przechowywane nad stęż. H_2SO_4 tracą $6H_2O$, a ogrzane do temp. 200 °C — wszystką wodę.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1962) Cz., d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	97,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) siarczany (SO_4)	0,005	0,01
2) substancje nierozp.	0,005	0,01
3) metale alkaliczne	0,1	0,3
4) chlorki (Cl)	0,005	0,01
Czułość	wg przep.	

Przyrządzanie roztworu (wg E. Mercka)

Roztwór A: 25 octanu uranylowego ogrzewając rozpuszcza się w 15 ml kw. octowego lod. i 30 ml wody, chłodzi i rozcieńcza wodą do 125 ml.

Roztwór B: 82,5 g octanu magnezowego ogrzewając rozpuszcza się w 15 ml kw. octowego lod. i 50 ml wody, chłodzi i rozcieńcza wodą do 125 ml.

Oba roztwory miesza się, pozostawia na kilka dni i sączy. Odczynnik służy do oznaczania sodu.

Magnezowy azotan

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Magnesium nitricum — Азотнокислый магний, нитрат магния — Magnesium nitrate — Magnesiumnitrat

C. cz. 256,41

Własności

Bezbarwne, przezroczyste, jednoskośne kryształy o gęstości 1,464, topniejące w temperaturze ok. 95 °C, rozp. w wodzie i alkoholu.

Rozpuszczalność [1] [2] bezw. soli w 100 g wody w zależności od temperatury podano poniżej:

temp., °C	0	20	40	60	80
$Mg(NO_3)_2$, g	63,9	70,5	81,8	93,7	110,9

Wymagania techniczne

	Zn-54/MPCh/BP-188		TY MXП-2926-57		E. Merck	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	99	98		99,0	
pH 5-proc. roztworu (25°C)			wg przep.			5,0—8,2	
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,0005	0,001	0,003	0,001	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,02	0,002	0,005	0,010
4) fosforany (PO_4)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0005	0,0002	0,0005
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,002	0,0005	0,0005	0,0005
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,0005
7) bar (Ba)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,002	0,002	0,005
8) wapń (Ca)	0,02	0,05	0,05	0,1	0,005	0,005	0,01
9) arsen (As)			0,0001	0,0002	$5 \cdot 10^{-5}$		
10) cynk (Zn)					0,005	0,005	
11) metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,4			0,1	0,20	0,2
12) substancja nierozp w alkoholu			wg przep.[3]		wg przep.		
13) amon (NH_4)					0,001	0,002	0,005
14) mangan (Mn)						0,0005	
15) wolny kwas (HNO_3)					0,001		0,005

[1] D'Ans i E. Lax, str. 927.

[2] Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) w zależności od stężenia (w % wag.) p. Poradnik, str. 147.

[3] 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml 96-proc. alkoholu. Roztwór powinien być przezroczysty (cz. d. a.) lub najwyżej lekko mętny (cz.).

Otrzymywanie [1]

W 700 ml HNO_3 (1,4) rozpuszcza się małymi porcjami 200 g techn. MgO. Część MgO powinna pozostać nierozpuszczona. Dodaje się 20 ml wody siarkowodorowej, podgrzewa i sączy. Przesącz lekko zakwasza się HNO_3 (cz.) i odparowuje do utworzenia się warstewki kryształów. Oziębia się roztwór, odsącza kryształy (ok. 600 g) i kilka razy przekrystalizowuje.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

2. Fosforany. Do 4 g preparatu dodaje się 10 ml 25-proc. H_2SO_4 i ogrzewa do pojawienia się białych dymów H_2SO_4. Chłodzi się, rozcieńcza do 20 ml, dodaje po 1 ml odczynnika A i B na PO_4^{3-} (str. 397) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60°C Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,02 mg PO_4^{3-}, 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml odczynnika A i B.

3. Siarczany. Odparowuje się 2 g preparatu z 5 ml HCl do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze kontrolnym zawierającym 0,2 mg SO_4^{2-} w 20 ml.

4. Substancje nierozp. w H_2O. Rozpuszcza się 20 g preparatu w 100 ml wody i ogrzewa w ciągu godziny na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

5. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 5 g preparatu w wodzie i roztwór rozcieńcza do 50 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,015 mg Pb^{2+}, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 1 ml 1 n CH_3COOH (A). Do pozostałych 40 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

6. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

7. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 90 ml wody i dodaje 10 ml 10-proc. NaOH. Gdy osad osiądzie, dekantuje się 40 ml cieczy, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze, zawierającym w 50 ml 0,02 mg NH_3 i 4 ml 10-proc. NaOH, po dodaniu 2 ml odczynnika Nesslera.

8. Bar. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i dodaje 1 ml 1 n H_2SO_4. Zmętnienie obserwowane po 30 min nie powinno być większe od zmętnienia w takim samym roztworze, do którego jednak nie dodano H_2SO_4.

9. Wapń. Rozpuszcza się 2,5 g preparatu w 50 ml 95-proc. alkoholu, dodaje 25 ml 25-proc. H_2SO_4 i pozostawia na noc. Nie powinno być osadu ani zmętnienia. Jeśli wydzielą się kryształy, powinny rozpuścić się po lekkim ogrzaniu.

10. Metale alkaliczne. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, sączy i przesącz odparowuje z 10 ml HCl na łaźni wodnej. Osad powinien rozpuścić się całkowicie lub praktycznie całkowicie w 10 ml alkoholu.

11. Kwasowość. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody wolnej od CO_2 i dodaje 2 krople 0,1-proc. błękitu bromotymolowego. Żółte zabarwienie powinno przejść w niebieskie po dodaniu najwyżej 0,2 ml 0,02 n NaOH.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 322.

Magnezowy bromek

$MgBr_2 \cdot 6H_2O$

Magnesium bromatum — Бромистый магний, бромид магния — Magnesium bromide — Magnesiumbromid

C. cz. 292,22

Własności

Bezbarwne, rozpływające się kryształy, topniejące w temperaturze ok. 165 °C z rozkładem. Bezwodny $MgBr_2$ jest białą substancją, silnie higroskopijną, o gęstości 3,72 i tt. 711 °C (stopiona substancja na powietrzu rozkłada się na MgO i Br_2). Rozpuszcza się dobrze w wodzie [1] (138 g bezw. soli w 100 g wody o temp. 17 °C). Rozpuszcza się też w alkoholu.

Wymagania techniczne wg TWT/FOCh/Odcz./3/57

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01
2) wolny kwas (HBr)	0,008	0,01
3) wolna zasada ($Mg(OH)_2$)	0,008	0,01
4) chlorki (Cl)	0,2	0,2
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01
6) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,001
8) bar (Ba)	0,005	0,01
9) wapń (Ca)	0,03	0,05
10) metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,5

Otrzymywanie [2]

1) Z roztworu $MgCl_2$ strąca się amoniakiem osad $Mg(OH)_2$, który przemywa się wodą dopóty, dopóki w rozpuszczonej próbce osadu nie będzie można wykryć chlorków. Następnie do zawiesiny wodnej $Mg(OH)_2$ wprowadza się gazowy HBr. Roztwór stęża się, a wydzielone kryształy $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ przekrystalizowuje.

2) Bezwodny $MgBr_2$ uzyskuje się z hydratu przez odwodnienie w strumieniu gazowego HBr. Resztki HBr usuwa się przez ogrzewanie w strumieniu suchego i nie zawierającego O_2 azotu.

Bezwodny $MgBr_2$ można także uzyskać przez bezpośrednią syntezę. Do okrągłodennej kolby zawierającej 10 g oczyszczonych wiórów Mg dodaje się 150 ml świeżo destylowanego, bezw. eteru, uruchamia mieszadło i wprowadza strumień suchego azotu nasyconego parami bromu. Kolbę chłodzi się, gdyż reakcja jest egzotermiczna. Gdy do kolby wprowadzi się 15 g Br_2, przerywa się dopływ bromu i kolbę oziębia poniżej temp. 0 °C, doprowadzając do wykrystalizowania się związku $MgBr_2$ z eterem. Ciecz odrzuca się, a do kryształów dodaje bezw. benzenu i ciecz pozostawia w temp. pokojowej. Zanieczyszczenia rozpuszczają się w mieszaninie eter-benzen. Kryształy szybko odsącza się, przemywa benzenem o temp. 0 °C, pozbawia pod próżnią resztek rozpuszczalnika i ogrzewając do temp. 150—175 °C rozkłada pod próżnią

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 149.
[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I. str. 803.

(pompka wodna) związek eteru z $MgBr_2$. Resztki eteru usuwa się, ogrzewając preparat przez 1 godz pod próżnią (pompa olejowa). Wydajność do 70%, czystość do 99,6%.

Magnezowy chlorek

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ $MgCl_2$

Magnesium chloratum — Хлористый магний, хлорид магния — Magnesium chloride — Magnesiumchlorid

C. cz. 203,31 C. cz. 95,22

Własności

Białe lub bezbarwne, rozpływające się kryształy o gęstości 1,56; szybko ogrzane topią się w temperaturze ok. 118 °C z rozkładem. Powoli ogrzewane tracą w temp. 100 °C 2 cząsteczki wody, a w temp. 110 °C również część HCl. Silnie ogrzane przemieniają się w tlenochlorek i MgO.

Bezwodny $MgCl_2$ ma gęstość 2,41 i tt. 712 °C. Na wilgotnym powietrzu dymi i rozpływa się. Rozpuszcza się [1] dobrze w wodzie [2] (53,5 g bezw. $MgCl_2$ w 100 g wody w temp. 10 °C), rozpuszcza się w alkoholu (5,6 g $MgCl_2$ w 100 g w temp. 20 °C).

Wymagania techniczne dla $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

	PN-57/C-80087		GOST 4209-48			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ min., %	99,0	98,0				98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,005	0,01		0,005
2) substancje nierozp. w 90-proc. alkoholu	wg przep.[3]		wg przep.[4]			nic	wg przep.
3) wolny kwas (HCl)	0,0009	0,0045				0,05 ml N/1% [5]	0,0009
4) azotany (NO_3)							0,001
5) sole amonowe (NH_4)			0,005	0,01	0,02	0,005	0,001
6) azot całkowity (N)	0,001	0,005					
7) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,005	0,002
8) fosforany (PO_4)	0,0005	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,0005
9) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,0005
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
11) cynk (Zn)	0,005	0,01					0,005
12) bar (Ba)	0,002	0,005	0,002	0,002	0,005	0,01	0,002
13) wapń (Ca)	0,005	0,02	0,05	0,05	0,1	0,005	0,005
14) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0002	0,0004	$5 \cdot 10^{-5}$
15) metale alkaliczne (siarczany)	0,5	1,0				[6]	0,12

[1] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 192.

[2] Gęstość (d^{20}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 148.

[3] 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml 90-proc. alkoholu. Roztwór powinien być klarowny (dla cz. d. a.) lub nieznacznie mętny (dla cz.).

[4] Jak w odsyłaczu [3] z tym, że bierze się 1 g preparatu.

[5] Tyle też (najwyżej) powinno być wolnej zasady.

[6] Sodu (Na) do 0,01% i potasu (K) do 0,01%.

Otrzymywanie

1) 100 g techn. $MgCO_3$ miesza [1] się z 100 ml wody i stopniowo wlewa 420 ml HCl (1,19). Po wlaniu kwasu ciecz powinna mieć odczyn słabo zasadowy (wobec fenoloftaleiny) i dlatego w razie potrzeby dodaje się $MgCO_3$. Do roztworu dodaje się 0,5 ml H_2SO_4 i 20 ml wody siarkowodorowej i pozostawia na noc.

Na drugi dzień sączy się i bada próbkę przesączu rodankiem amonowym na obecność Fe^{3+}. Jeśli jest Fe^{3+}, dodaje się jeszcze 1—2 g $MgCO_3$, miesza i po kilku godzinach sączy. Przesącz ogrzewa się do wrzenia, dodaje 7—12 ml 10-proc. $BaCl_2$, przez 30 min gotuje, po czym sprawdza się czy w roztworze są jeszcze jony SO_4^{2-} lub Ba^{2+} i w razie potrzeby dodaje $BaCl_2$ lub $MgCO_3$. Po odstaniu ciecz się sączy. Przesącz zobojętnia się kwasem HCl (cz.), sączy i oziębia. Odsącza się kryształy $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Uzyskuje się 140—160 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 45—55%.

Z ługu pokrystalicznego można przez odparowywanie otrzymać jeszcze pewną ilość kryształów, lecz mniej czystych.

2) Oczyszczanie handlowego $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. 500 g handlowego preparatu rozpuszcza [2] się w wodzie, roztwór nasyca H_2S, dodaje nieco NH_4OH i pozostawia w cieple na kilka dni. Do zdekantowanego roztworu dodaje się nieco $(NH_4)_2C_2O_4$ (cz. d. a.) i po sklarowaniu się cieczy dekantuje, po czym, dodając nieco $(NH_4)_2C_2O_4$, sprawdza czy strącanie Ca^{2+} było zupełne.

Klarowny roztwór odparowuje się do sucha i praży. Otrzymaną mieszaninę MgO i tlenochlorku przemywa się na filtrze destylowaną wodą (przez 60 godz), aż woda z przemywania nie będzie już zawierała Na^+ i K^+. Po rozpuszczeniu przemytego osadu w HCl (cz. d. a.), roztwór zawiera jednak jeszcze te metale i aby się ich pozbyć, należy podane czynności (począwszy od odparowywania) kilka razy powtórzyć.

3) Bezwodny $MgCl_2$. 20 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ umieszcza [3] się w kwarcowej lub platynowej łódeczce w kwarcowej rurze, którą ogrzewa się elektrycznie lub palnikiem gazowym do temp. 400—500 °C (w ciągu co najmniej 5 min) i przepuszcza silny strumień suchego HCl. Gdy po ok. 30 min ustanie wydzielanie się wody, w ciągu 90 min podwyższa się temperaturę, aż sól w temp. 712 °C stopi się na klarowną ciecz. Zmętnienie cieczy wskazuje na obecność tlenu w produkcie. Przerywa się ogrzewanie i produkt oziębia w strumieniu HCl. Wydajność prawie ilościowa.

Badanie czystości uwodnionego preparatu (wg E. Mercka)

1. Zawartość $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. 1 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Do 20 ml roztworu dodaje się 5 ml 9-proc. HNO_3 i 25 ml 0,1 n $AgNO_3$. Nadmiar $AgNO_3$ po dodaniu 10 ml toluenu odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN w obecności $NH_4Fe(SO_4)_2$. 1 ml 0,1 n $AgNO_3 = 0{,}010166$ g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 329.
[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 802.
[3] D. Bryce-Smith, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 9.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, szklany sączek przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu może być maks. 1 mg.

3. Substancje nierozp. w alkoholu. 2 g preparatu wstrząsane przez dłuższy czas z 10 ml alkoholu powinny się rozpuścić i utworzyć klarowny roztwór.

4. Wolny kwas. 20 g preparatu rozpuszcza się w 60 ml wody i dodaje 2 krople 0,04-proc. błękitu bromotymolowego. Po dodaniu 0,05 ml 0,1 n KOH powinno się pojawić wyraźne niebieskie zabarwienie.

5. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 9 ml wody, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $4 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

6. Azotany. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga (p. str. 33) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i wstrząsa. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć w ciągu 5 min.

7. Fosforany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (p. str. 4) i pozostawia przez 4 godz na łaźni wodnej w temp. 40—45 °C. Żółte zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

8. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 9 ml wody, dodaje 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

9. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, zagotowuje, dodaje 0,3 ml HNO_3 (1,40), gotuje przez 5 min, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

10. Cynk. 1 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 1 ml 25-proc. HCl i 0,3 ml świeżo przyrządzonego 3-proc. $K_4Fe(CN)_6$ i wstrząsa. Obserwowane po 5 min zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+}.

11. Bar. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 2 ml 1 n H_2SO_4, rozcieńcza do 15 ml i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $4 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+}.

12. Wapń. 2 g preparatu rozpuszcza się w 9 ml wody, dodaje 1 g NH_4Cl, 2 ml 10-proc. NH_4OH i 3 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do ok. 10°C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $1 \cdot 10^{-4}$ g Ca^{2+}.

13. Sole amonowe. 2 g preparatu rozpuszcza się w 145 ml wody, dodaje 5 ml NaOH (1,3) wolnego od azotu i oddestylowuje ok. 75 ml cieczy do odbieralnika z 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4. Destylat rozcieńcza się do 100 ml. Do 25 ml tej cieczy dodaje się 25 ml wody, 2 ml NaOH (1,3) i 1 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej w ten sam sposób, lecz z $2 \cdot 10^{-5}$ g NH_4^+ zamiast preparatu.

14. Metale alkaliczne. 5 g preparatu 3 razy odparowuje się z 10 ml (porcjami) HNO_3 (1,40), praży przeprowadzając w MgO, chłodzi, zmywa 25 ml wygotowanej wody do stożkowej kolby z doszlifowanym korkiem, dodaje jeszcze 25 ml tej wody, przez 15 min wstrząsa i sączy. 25 ml przesączu odparowuje się i 2 razy praży z 0,5 ml H_2SO_4 (1,84). Po wyprażeniu do stałego ciężaru osadu może być maks. 3 mg.

15. Arsen. Działaniem 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn wywiązuje się H_2 w aparacie Kippa, po czym stopniowo wlewa się roztwór 10 g preparatu w 50 ml wody. Obserwowany po 1 godz nalot As w rurce redukcyjnej powinien być słabszy niż w próbie tak samo wykonanej, lecz z $5 \cdot 10^{-6}$ g As w 50 ml wody.

Magnezowy fluorek

MgF_2

Magnesium fluoratum — Фтористый магний, фторид магния — Magnesium fluoride — Magnesium fluorid

C. cz. 62,31

Własności

Bezbarwna substancja o gęstości 3,148, twardości 6 (wg skali Mohsa), tt. 1248 °C i tw. 2260 °C. W wodzie bardzo mało rozpuszczalna: 87 mg/l w temp. 18 °C. Może być przechowywana w szklanych słojach.

Wymagania techniczne wg GOST 7204-54 [1]

Gatunek	Cz.
Zawartość MgF_2 min., %	97,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) chlorki (Cl)	0,01
2) siarczany (SO_4)	0,1
3) krzem (Si)	0,04
4) wilgoć	2
5) żelazo (Fe)	0,03
6) metale ciężkie (Cu)	0,02
7) alkaliczność (MgO)	0,5
8) węglany	wg przep.[2]

Otrzymywanie [3]

W platynowej parownicy rozpuszcza się $MgCO_3$ w 40-proc. HF wziętym w nadmiarze, odparowuje do sucha i suszy w temp. 150 °C w próżni.

Magnezowy nadchloran

$Mg(ClO_4)_2$ $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Magnesium perchloratum — Хлорнокислый магний, перхлорат магния, ангидрон — Magnesium perchlorate (anhydrone, dehydrite) — Magnesiumperchlorat

C. cz. 223,21 C. cz. 331,30

Własności

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — tworzy igiełkowate kryształy o gęstości 1,97, topniejące w temperaturze ok. 146 °C i tracące wodę po ogrzaniu do temp. 250 °C w próżni. W wodzie dobrze rozp.

$Mg(ClO_4)_2$ występuje jako biały, bardzo silnie higroskopijny proszek lub granulki o gęstości 2,60 (25 °C); z wodą łączy się z sykiem i wydzieleniem

[1] Takie same są wymagania wg WWT (1958).

[2] 2 g MgF_2 zwilża się 5 ml 36-proc. CH_3COOH; nie powinny wydzielać się pęcherzyki gazu.

[3] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 218.

ciepła. Używany jako substancja osuszająca. Preparaty handlowe mogą zawierać wodę w ilości 2 gramocząsteczek, lecz i taki preparat dobrze chłonie wilgoć.

Wymagania techniczne dla bezw. $Mg(ClO_4)_2$

	BTY MXП 3139-54[1])	Rosin	WWT (1962)	
Gatunek	Cz.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $Mg(ClO_4)_2$ min., %	82		83,0	83,0
Zawartość wilgoci, %		14		
Ziarnistość	[2])			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) kwasowość	0,05	0,05	wg przep.	
2) zasadowość (MgO)		0,02	wg przep.	
3) chlorki (Cl)		0,02	wg przep.	
4) azotany (NO_3)		0,02	wg przep.	
5) siarczany (SO_4)		0,20		
6) wapń (Ca)		0,15		

Otrzymywanie [1])

Do 30-proc. $HClO_4$ (ch. cz.) stopniowo dodaje się MgO (ch. cz.), tak aby po zobojętnieniu kwasu pozostał nadmiar MgO, który odsącza się, używając filtru z porowatą płytką szklaną. Przesącz zobojętnia się $HClO_4$ (wobec czerwieni Kongo) i odparowuje do początku krystalizacji. Po ochłodzeniu wydzielają się kryształy $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, które odsącza się, rozpuszcza w gorącej wodzie i ponownie odparowuje do początku krystalizacji. Z ługu pokrystalicznego można uzyskać jeszcze pewną ilość kryształów.

Kryształy $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ogrzewa się w porcelanowej parownicy, przy czym topią się one w temperaturze ok. 146 °C. W miarę ubywania wody ciecz krzepnie, tworząc porowatą masę, zawierającą $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Substancję tę ogrzewa się w dalszym ciągu do temp. 170—200 °C (nie wyżej jednak niż do 230 °C), w której topi się. W tej temperaturze utrzymuje się ją przez 1—2 godz, po czym oziębia, kruszy na ziarna o średnicy 3—4 mm, które umieszcza się w okrągłodennej kolbie połączonej z pompą olejową, wytwarzającą próżnię do 0,1 mm Hg. Między kolbą i pompą umieszcza się wieżę z $CaCl_2$. Uruchamia się pompę i kolbę ogrzewa przez 2—3 godz do temp. 170 °C, a następnie przez 3 godz do temp. 220—240 °C. Nie można przekroczyć temp. 250 °C, gdyż substancja rozkłada się.

Preparat przechowuje się w słojach szczelnie oparafinowanych lub lepiej — w zatopionych ampułkach.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Woda. 1 g preparatu suszy się w temp. 180—200°C do stałego ciężaru. Strata masy nie powinna być większa niż 14%.

2. Kwasowość, zasadowość. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 25 ml wody i dodaje 1 kroplę 0,1-proc. oranżu metylowego. Do zmiany barwy powinna wystarczyć 0,1 ml 0,1 n HCl lub NaOH.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 330.

[2]) Na sicie o oczkach wielkości 1 mm powinno pozostać co najmniej 80%, a na sicie o oczkach wielkości 3 mm do 2% preparatu.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 25 ml wody, dodaje 0,5 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Azotany. Rozpuszcza się 0,3 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 0,1 ml roztworu karminu indygowego (p. str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 10 min.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 100 ml wody. 5 ml roztworu rozcieńcza się do 20 ml, dodaje 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,10 mg SO_4^{2-}.

6. Wapń. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 25 ml wody zawierającej 3 ml H_2SO_4, dodaje 50 ml alkoholu i pozostawia przez noc w spokoju. Jeśli pojawi się osad, roztwór lekko ogrzewa się i sączy przez tygiel Goocha, który uprzednio przemyto rozc. H_2SO_4 i wyprażono. Osad przemywa się mieszaniną alkoholu i 25-proc. H_2SO_4 (2 obj. : 1 obj.) i praży. Nie powinno go być więcej niż 5 mg.

Magnezowy nadtlenek

MgO_2

Magnesium peroxydatum — Перекись магния — Magnesium peroxide — Magnesiumperoxyd

C. cz. 56,31

Własności

Biały, pulchny proszek, trwały na suchym powietrzu. W wodzie prawie nierozp. i stopniowo rozkładający się z wydzieleniem O_2. Silnie ogrzany przechodzi w MgO. W rozc. kwasach rozpuszcza się z wydzieleniem H_2O_2.

Wymagania techniczne

Gatunek	TU MXП 2929-51 Cz. d. a.	Cz.
Zawartość MgO_2 min., %	25	20
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl	0,03	0,03
2) chlorki (Cl)	0,01	0,05
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,1
4) żelazo (Fe)	0,003	0,01
5) metale ciężkie	0,002	0,005

Otrzymywanie [1]

1) 240 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz.) rozpuszcza się w 200 ml wody, oziębia do temp. 5 °C i stopniowo dodaje 80 g Na_2O_2 stale przy tym mieszając. Temperatura cieczy nie może przekroczyć 8 °C. Po wsypaniu Na_2O_2 miesza się jeszcze przez 30 min i dodaje 40 ml alkoholu. Po godzinie sączy się i osad suszy w temp. 50—60 °C. Wysuszony osad rozciera się w moździerzu, zwilża 70 ml ok. 12-proc. $MgCl_2$ (1,1) i przemywa wodą do usunięcia chlorków. Pozostałość suszy się w temp. 50—60 °C. Wydajność ok. 85 %.

2) Do 330 ml 50-proc. H_2O_2 stopniowo wsypuje się 100 g MgO (cz. d. a.) w temperaturze nie przekraczającej 30 °C. Miesza się, aż zawartość H_2O_2 w przesączu spadnie do ok. 1%, co wymaga ok. 2 godz czasu. Sączy się, osad

[1] Kariakin i Angiełow, str. 324.

wyciska, wsypuje do szklanej kiuwety warstwą o grubości 20—30 mm i suszy w temp. 60—70 °C, mieszając co pewien czas, aż pozostałość będzie sypka. Uzyskuje się 150 g preparatu (wydajność 40—45% w stosunku do H_2O_2). Preparat z biegiem czasu rozkłada się: w pierwszym miesiącu traci ok. 4% MgO_2, w następnych po ok. 1%.

Magnezowy octan

$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

Magnesium aceticum — Уксуснокислый магний, ацетат магния — Magnesium acetate — Magnesiumacetat

C. cz. 214,44

Własności

Bezbarwne lub białe, jednoskośne, rozpływające się kryształy o gęstości 1,454, topniejące w temperaturze ok. 80 °C. Dobrze rozp. w wodzie i w alkoholu. Rozpuszczalność $Mg(CH_3COO)_2$ (bezw.). w 100 g wody w zależności od temperatury podano [1] poniżej:

temp., °C	0	20	40	60
$Mg(CH_3COO)_2$, g	56,7	63,5	75,8	111

Gęstość roztworów wodnych [2] w zależności od stężenia (soli bezw.) jest następująca:

%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}	%wag.	d^{20}
1	1,0038	8	1,0302	25	1,0954	40	1,1559
2	1,0076	10	1,0377	30	1,1145	45	1,1782
4	1,0151	15	1,0566	35	1,1346	50	1,2015
6	1,0226	20	1,0762				

Wymagania techniczne

	ZN-63/MPCh/N-981		TV ГКХ 3323-59		B.D.H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d.a.	Cz.	AnalaR
Zawartość $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, min., %	99,0	98,0	99,0	96,0	99,0
pH 5-proc. roztworu					8,2—8,8
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,001	0,003	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01
4) fosforany (PO_4)			0,001	0,002	
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,001	0,002	0,001
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,002	0,005
7) amon (NH_4) lub azot ogólny (N)	0,002(N)	0,005(N)			0,002
8) cynk (Zn)	0,0002	0,0005			0,0002
9) bar (Ba)	0,0015	0,005			0,01
10) wapń (Ca)	0,005	0,02	0,02	0,04	0,005
11) sód (Na)	0,005	0,02			0,01
12) potas (K)					0,01

[1] D'Ans i Lax, str. 947.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 327.

Magnezowy octan

Otrzymywanie [1]

90 ml 80-proc. CH_3COOH (cz.) rozcieńcza się 180 ml wody, ogrzewa do temp. 60—80 °C i stopniowo dodaje $MgCO_3$ (cz. d. a.), aż ustanie wydzielanie się CO_2. Potrzeba ok. 60 g $MgCO_3$. Roztwór ogrzewa się przez 15—20 min na łaźni wodnej i sączy na gorąco. Do przesączu dodaje się 3 ml CH_3COOH i odparowuje, aż gęstość gorącego roztworu wzrośnie do 1,25—1,26. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy. Uzyskuje się ok. 100 g preparatu cz. d. a.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 0,8 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 10 ml roztworu buforowego [2], 0,5 ml roztworu czerni eriochromowej T [3] i miareczkuje 0,1 m EDTA (wersenianem dwusodowym), aż zniknie ostatni ślad czerwonego zabarwienia i roztwór stanie się czysto niebieski. 1 ml 0,1 m EDTA = = 0,021444 g $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 50 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 7 ml wody i 4 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dalsze postępowanie, p. $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 5 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 35 ml wody, 10 ml 5 n NH_4OH i przez roztwór przepuszcza gazowy H_2S. Dla porównania przyrządza się roztwór jak w przypadku $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

7. Cynk. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 40 ml wody, dodaje 10 ml 5 n HCl i 1 ml 0,1 m $K_4Fe(CN)_6$. Po upływie 10 min nie może być zmętnienia.

8. Bar. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4. Po upływie 6 godz nie może być ani zmętnienia, ani osadu.

9. Wapń. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 5 ml 2 m NH_4Cl, 2 ml 5 n NH_4OH i 2 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. Po upływie 2 godz nie powinno być zmętnienia ani osadu.

10. Sód i potas. Oznacza się je fotometrem płomieniowym.

11. Amon. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, roztwór przenosi do mikroaparatu Kjeldahla, dodaje 10 ml 5 n NaOH wolnego od N i destyluje z parą wodną do odbieralnika zawierającego 4 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl, tak aby w ciągu 6 min uzyskać łącznie 50 ml destylatu. Do 25 ml destylatu dodaje się 25 ml wody i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż roztworu 0,01 mg NH_4^+ w 50 ml wody, do którego dodano 2 ml odczynnika Nesslera.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 328.

[2] 67,5 g NH_4Cl rozpuszcza się w 300 ml wody, dodaje 570 ml 35-proc. NH_4OH i rozcieńcza wodą do 1 l.

[3] 0,5 g czerni rozpuszcza się w 1 ml 1 n Na_2CO_3 i 30 ml alkoholu izopropylowego i rozcieńcza wodą do 100 ml.

Magnezowy siarczan

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$

(Sól gorzka)

Magnesium sulfuricum — Сернокислый магний, сульфат магния, горкая соль — Magnesium sulphate (sulfate), Epsom salt, bitter salt — Magnesiumsulfat, Epsomsalz, Bittersalz

C. cz. 246,48

Własności

Przezroczyste lub białe kryształy o gęstości 1,68 i smaku gorzko-słonym. W suchym powietrzu tracą ok. 1 H_2O, w temp. 70—80 °C — 4 H_2O, w temp. 100 °C — 5H_2O, w temp. 120 °C — 6H_2O, a dopiero w temp. ok. 250 °C — ostatnią cząsteczkę H_2O. Bezwodny $MgSO_4$ jest substancją białą o gęstości 2,66 i tt. 1127 °C. Rozpuszcza się w wodzie i alkoholu (metylowym i etylowym). Nasycony w temp. [1] 10 °C roztwór zawiera ok. 30 g bezw. $MgSO_4$ na 100 g wody [2].

Wymagania techniczne

	ZN-56/MPCh F-650	PN-C-80255[3]			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Wzór	$MgSO_4$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$				
Zawartość głównego składnika min., %	93,0	99	99	97	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,002	0,005	0,01		0,005
2) wilgoć	5,0					
3) chlorki (Cl)	0,01	0,001	0,002	0,005	0,0002	0,0003
4) fosforany (PO_4)	0,01	0,001	0,002	0,005	0,001	0,0005
5) azotany (NO_3)					0,002	0,002
6) wolny kwas (H_2SO_4)					0,05 ml N/1 %	0,005
7) wolna zasada (MgO)						0,002
8) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,0002	0,0005	0,001	0,0005	0,0009
9) żelazo (Fe)	0,004	0,0005	0,001	0,002	0,0001	0,0001
10) cynk (Zn)					0,0005	0,005
11) mangan (Mn)					0,0005	0,0005
12) wapń (Ca)	0,1	0,01	0,02	0,05		0,005
13) arsen (As)	0,0004	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0002	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$
14) amon (NH_4)					0,002	0,002
15) sód (Na)					0,005	0,01
16) potas (K)					0,005	

[1] Poradnik, str. 192.

[2] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 148.

[3] Takie same są wymagania wg GOST 4523-48 z tym, że i w gatunku cz. powinno być co najmniej 99% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Projekt nowelizacji PN rozróżnia tylko 2 gatunki: cz. d. a. i cz. Wprowadza też szereg zmian i nowych wymagań dla gatunku cz. d. a.: chlorków może być do 0,0002%, fosforanów 0,0005%, żelaza 0,0001%, wapnia 0,005%, arsenu 0,00005%, manganu 0,0005%, cynku 0,005%, sodu 0,01%, amonu 0,002%, azotanów 0,002%, a pH powinno być w granicach 5,0—7,0.

Otrzymywanie [1]

Do gorącego 30-proc. H_2SO_4 mieszając dodaje się techn. $MgCO_3$ lub MgO, aż ustanie pienienie się cieczy. W odsączonej części roztworu nie powinno się wykryć Fe^{3+}, w przeciwnym przypadku dodaje się jeszcze MgO. Roztwór sączy się i pozostawia w zimnym miejscu do krystalizacji. Następnego dnia odsącza się kryształy, przemywa małą ilością bardzo zimnej wody i przekrystalizowuje.

Bezwodną sól otrzymuje się przez ostrożne ogrzewanie uwodnionej soli do temp. 238 °C.

Badanie czystości $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. fosforany, amon, arsen. Bada się jak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

2. Wolny kwas lub zasada. 10 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 2 krople fenoloftaleiny. Czerwone zabarwienie powinno zniknąć po dodaniu 0,1 ml 0,1 n HCl, a jeśli roztwór jest bezbarwny, zabarwienie powinno się pojawić po dodaniu 0,1 ml 0,1 n KOH.

3. Chlorki. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3, 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ i rozcieńcza do 25 ml. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

4. Azotany. 2 g preparatu miesza się z 5 ml siarczanu dwufenyloaminy (p. str. 64) i pozostawia na 5 min. Niebieskie zabarwienie nie powinno się pojawić.

5. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca gazowym H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej zawierającej $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Żelazo. 5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml 25-proc. HCl i 0,5 g Na_2SO_3, miesza i rozcieńcza do 15 ml, znowu wstrząsa i dodaje 0,5 ml dwupirydylu (p. str. 64). Obserwowane po 10 min różowe zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie, do której dodano $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

7. Mangan. 6 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 10 ml 9-proc. HNO_3, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 30 ml, dodaje 0,5 g $NaBiO_3$, wstrząsa i po 5 min sączy przez szklany sączek. Czerwonawe zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie, do której dodano $3 \cdot 10^{-5}$ g Mn^{2+}.

8. Cynk. Bada się jak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ z tym, że preparat rozpuszcza się w 25 ml wody.

9. Wapń. 6 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml 25-proc. H_2SO_4, dodaje 100 ml alkoholu i po 24 godz sączy. Sączek przemywa się mieszaniną 25-proc. H_2SO_4 i alkoholu (1 obj. : 2 obj.) i spopiela. Osadu może być maks. 1 mg.

10. Sód. 1 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając w 2 ml wody, chłodzi, dodaje 4 ml roztworu octanu magnezowo-uranylowego (p. str. 409) i pozostawia na 24 godz w temp. 5—10 °C. Sączy się i osad przemywa alkoholem, aż przesącz będzie bezbarwny, rozpuszcza w 5 ml gorącej wody i sączek przemywa 5 ml gorącej wody. Do połączonych cieczy daje się po ochłodzeniu 2 ml 2-proc. salicylanu sodowego. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo, lecz z $1 \cdot 10^{-6}$ g Na^+ zamiast preparatu.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 326.

Magnezowy tlenek

MgO

(Magnezja palona)

Magnesium oxydatum, magnesia usta — Окись магния, жженая магнезия — Magnesium oxide, magnesia — Magnesium oxyd

C. cz. 40,31

Własności

Biały, bardzo delikatny proszek o gęstości 3,58 (w zależności od warunków otrzymywania gęstość może wahać się w granicach 3,19—3,71), tt. 2642 °C, tw. 2800 °C. Na powietrzu stopniowo przyłącza CO_2 i H_2O. W wodzie prawie nie rozpuszcza się, jednak po pewnym czasie tworzy z wodą $Mg(OH)_2$.

Wymagania techniczne

	RN-58/MPCh-1300		GOST 4526-48[1]		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal
Zawartość MgO w wysuszonej próbce min., %	98	97,0				
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje rozp. w H_2O	0,5	0,75	0,5	0,75		0,5
2) substancje nierozp. w HCl	0,02	0,1	0,03	0,1	0,02	0,005
3) straty prażenia	10,0	10,0	10	10	5,0	5
4) chlorki (Cl)	0,01	0,05	0,02	0,05	0,01	0,01
5) siarczany, siarczki, tiosiarczany (SO_4)	0,02	0,2	0,02[2]	0,2[2]	0,01	0,01[3]
6) azotany (NO_3)	0,005	nie norm.			0,005	0,003
7) fosforany (PO_4)	0,002	nie norm.				0,005
8) kwas krzemowy i substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)	nie norm.	0,1	0,05	0,1		
9) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,002	0,005
10) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005
11) cynk (Zn)	0,02	nie norm.				0,02
12) bar (Ba)	0,003	0,005	0,003	0,005		0,005
13) wapń (Ca)	0,05	nie norm.				0,02
14) arsen (As)	0,0005	0,001			0,0001	0,0005

Otrzymywanie [4]

MgO można otrzymać przez prażenie wodorotlenku, azotanu, szczawianu lub innej soli kwasów organicznych, a szczególnie węglanu magnezowego. Na przykład 150 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz.) rozpuszcza się w 300 ml wody, dodaje 1 g MgO i ogrzewa przez 1—2 godz w temp. 70—75 °C, często przy tym mieszając. Gdy ciecz sklaruje się, sączy się. Do przesączu, ogrzanego do temp. 80—85 °C,

[1] Ze zmianami z marca 1955 r.
[2] Preparat „bez siarki" zawiera najwyżej 0,005% SO_4.
[3] Preparat „bez siarki" zawiera najwyżej 0,001% SO_4.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 323; P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 805 oraz t. II, str. 1443.

wlewa się cienkim strumieniem zimny i przesączony roztwór 250 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (cz. d. a.) w 700 ml wody. Gdy odczyn roztworu stanie się słabo zasadowy (wobec fenoloftaleiny), przerywa się dodawanie sody, ogrzewa przez 30 min i dekantuje. Osad miesza się z 400 ml gorącej wody przez 10 min i znowu dekantuje. Do osadu (zasadowy węglan magnezowy) znowu dodaje się 200 ml gorącej wody i dekantuje. Dekantację powtarza się jeszcze 8 lub 9 razy, starając się przeprowadzić pierwsze cztery możliwie szybko (jeśli chcemy otrzymać preparat „bez siarki"). Osad odsącza się, przemywa jeszcze raz 200 ml gorącej wody i suszy w temp. 110—120 °C, rzadko mieszając. Otrzymuje się 100—110 g węglanu, który praży się w porcelanowych tyglach (napełnianych do połowy) lub w tyglu szamotowym w temp. 660—750 °C przez 4—5 godz. Po wyprażeniu produkt rozciera się na proszek i przemywa 2—3 razy wodą (po 300 ml) przez dekantację. Przemywać należy szybko, nie czekając, aż ciecz będzie zupełnie klarowna. Osad odsącza się, przemywa 100 ml wody i suszy w temp. 120—150 °C w ciągu 4 godz. Uzyskuje się ok. 25 g preparatu „cz. d. a. bez siatki". Wydajność ok. 90%.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość MgO. 0,5 g MgO rozpuszcza się w 30 ml 1 n HCl i miareczkuje 1 n KOH w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,02016 g MgO.

2. Substancje rozp. w H_2O. 3 g MgO ogrzewa się z 90 ml wody do wrzenia i sączy na gorąco. Przesącz może barwić papierek lakmusowy tylko na kolor słaboniebieski, a po odparowaniu 60 ml przesączu do sucha i słabym wyprażeniu może pozostać maks. 10 mg osadu.

3. Substancje nierozp. w HCl. 50 g MgO ogrzewając rozpuszcza się w 400 ml 25-proc. HCl, sączy przez szklany sączek, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Powinno go być maks. 2,5 mg.

4. Straty prażenia. 0,5 g MgO praży się przez 15 min do jasno czerwonego żaru w przykrytym tyglu platynowym. Strata masy powinna być mniejsza niż 50 mg (wg obecnych wymagań — 25 mg).

5. Chlorki. 0,5 g MgO rozpuszcza się w 10 ml 9-proc. HNO_3 i 10 ml wody i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w roztworze kontrolnym zawierającym $5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

6. Siarczany. 0,5 g MgO rozpuszcza się w 3,5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 0,2 ml HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie, do której wzięto $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} zamiast preparatu (do badania „MgO bez siarki" należy użyć więcej MgO).

7. Fosforany. 1 g MgO rozpuszcza się w 7,5 ml HNO_3 (1,30) dodaje 7,5 ml wody i 5 ml $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (str. 4) i pozostawia przez 4 godz w temp. 40—45°C. Żółte zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z 15 ml roztworu zawierającego 2 ml HNO_3 i $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

8. Azotany. 0,8 g MgO rozpuszcza się w 12 ml 16-proc. H_2SO_4 i roztwór bada jak roztwór $MgCl_2$.

9. Metale ciężkie. 1 g MgO rozpuszcza się w 7 ml 25-proc. HCl, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 25 ml i po dodaniu 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH wysyca gazowym H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej: 6,5 ml HCl i 1 ml NH_4OH odparowuje do sucha, praży, rozpuszcza w 0,5 ml HCl i 5 ml wody, zobojętnia, dodaje $5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 0,3 ml CH_3COOH, po czym wysyca gazowym H_2S.

10. Żelazo. 0,5 g MgO rozpuszcza się w 3,5 ml 25-proc. HCl, dodaje 0,5 ml 9-proc. HNO_3, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 2 ml 5-proc.

NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

11. Cynk. 1 g MgO rozpuszcza się w 7 ml 25-proc. HCl i 13 ml wody, rozcieńcza do 80 ml i do 20 ml tego roztworu dodaje 1 ml HCl i 0,3 ml świeżo przyrządzonego 3-proc. $K_4Fe(CN)_6$. Obserwowane po 10 min zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+}.

12. Bar. 1 g MgO rozpuszcza się ogrzewając w 7 ml 25-proc. HCl, chłodzi, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 2 ml 1 n H_2SO_4 i 15 ml alkoholu, wstrząsa i pozostawia na 15 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej: 7 ml HCl i 2,5 ml NH_4OH odparowuje się do sucha, dodaje 0,5 ml HCl $5 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+} i 8 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 15 ml i dodaje 2 ml 1 n H_2SO_4 i 15 ml alkoholu.

13. Wapń. 1 g MgO wstrząsa się z 3 ml wody, dodaje 25-proc. HCl do rozpuszczenia się MgO, sączy, do przesączu dodaje 100 ml alkoholu i 40 ml 25-proc. H_2SO_4 i następnego dnia sączy. Osad przemywa się 75 ml mieszaniny alkoholu, H_2SO_4 (2 obj. : 1 obj.) i spopiela. Osadu może być maks. 0,7 mg.

14. Arsen. Do aparatu Marsha, w którym wywiązuje się H_2 działaniem 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn, stopniowo wlewa się roztwór 2 g MgO w 30 ml wody i 5 ml H_2SO_4 (1,84). Nalot As w rurce redukcyjnej powinien być słabszy od nalotu utworzonego przez $1 \cdot 10^{-5}$ g As.

Magnezowy węglan

$MgCO_3 \cdot 3H_2O$

Magnesium carbonicum — Углекислый магний, карбонат магния — Magnesium carbonate — Magnesiumcarbonat

C. cz. 138,37

Własności

Bezbarwne, igiełkowate kryształy o gęstości 1,85, powoli wietrzejące na powietrzu (bezw. $MgCO_3$ ma gęstość 3,04). W wodzie słabo rozp. (iloczyn rozpuszczalności wynosi $1 \cdot 10^{-5}$ w temp. 25 °C).

Wymagania techniczne wg ZN-55/MPCh/05-398

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Straty prażenia maks., %	70	70
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl	0,015	0,05
2) chlorki (Cl)	0,01	0,025
3) siarka całkowita (SO_4)	0,01	0,01
4) kwas krzemowy i substancje strącalne amoniakiem	0,025	0,05
5) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005
6) żelazo (Fe)	0,002	0,005
7) bar (Ba)	0,001	0,002
8) wapń (Ca)	0,2	0,5

Otrzymywanie

Ogrzany do temp. 150—220 °C zasadowy węglan magnezowy nasyca się suchym gazowym CO_2 do stałego ciężaru. Chłodzi się w strumieniu CO_2.

Magnezowy węglan zasadowy

Skład zmienny

(Biała magnezja)

Magnesia alba — Основной углекислый магний, белая магнезия — Magnesium carbonate basic — basisches Magnesiumcarbonat

Własności

Biały, gruby proszek lub lekka, puszysta masa. Ogrzana do temp. 700 °C przemienia się w MgO. W wodzie i alkoholu prawie nierozp. Lepiej rozpuszcza się w wodzie zawierającej CO_2. Rozpuszcza się w rozc. kwasach i w roztworach soli amonowych.

Wymagania techniczne

	RN-58/MPCh/projekt		TWT/FOCh/ /Odcz/14/60[1])	GOST 6419-52[2])		E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.
Przybliżony wzór	$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$			$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$		
Zawartość Mg min., %	24,0	24,0	24,0			
Zawartość MgO min., %				40,0—44,5	39,5—44,5	
Straty prażenia, %				60,0—55,5	60,5—55,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje rozp. w H_2O	0,5	0,5	0,2	0,5	0,75	0,75
2) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,03	0,008	0,01	0,03	0,005
3) chlorki (Cl)	0,005	0,035	0,004	0,005	0,01	0,005
4) siarka całkowita (SO_4)	0,01	0,02	0,008[3])	0,01	0,05	0,003
5) azot całkowity (N)	0,005	0,01		0,1	0,2	
6) azotany (NO_3)						0,002
7) fosforany (PO_4)			0,0008	0,002	0,005	0,001
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,001	0,005	0,001
9) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,001	0,002	0,005	0,002
10) cynk (Zn)	0,005	nie norm.	0,008			0,005
11) glin (Al)	0,005	nie norm.				0,005
12) bar (Ba)	0,001	nie norm.	0,001			0,001
13) wapń (Ca)	0,1	0,3	0,02			0,05
14) arsen (As)	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	

Otrzymywanie [4])

1) 600—650 g techn. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ rozpuszcza się w 2 l gorącej wody, dodaje 10 ml NH_4OH (0,91), ogrzewa i po sklarowaniu się sączy. Oddzielnie

[1]) Do produkcji MgO (cz. d. a.).

[2]) Preparat powinien jeszcze odpowiadać następującym wymaganiom: 2 g preparatu powinno rozpuścić się w 20 ml 30-proc. CH_3COOH bezbarwnie i klarownie.

[3]) Preparat do produkcji „MgO bez siarki" powinien zawierać najwyżej 0,001% SO_4.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 327.

rozpuszcza się 300 g techn. Na_2CO_3 w 1750 ml gorącej wody, dodaje 10—12 ml 40-proc. NaOH, gotuje, odstawia do sklarowania się i sączy. Przesącz ogrzewa się do temp. 60 °C i wlewa cienkim strumieniem do ogrzanego do temp. 60 °C roztworu $MgCl_2$, dopóki odsączona próbka roztworu nie będzie już mętnieć ani po dodaniu $BaCl_2$, ani Na_2CO_3. Osad odsącza się, przemywa wodą do usunięcia chlorków i suszy w temp. 70 °C, najlepiej w próżni. Otrzymuje się preparat cz.

2) Preparat do luminoforów uzyskuje się tak samo, jak $CaCO_3$ do luminoforów.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość MgO. a) Z 0,5 g preparatu po wyprażeniu powinno pozostać min. 0,2 g pozostałości.

b) Roztwór 0,5 g preparatu w 25 ml 1 n HCl miareczkuje się 1 n KOH w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n HCl = 0,02016 g MgO.

2. Substancje rozp. w H_2O. 4 g preparatu gotuje się z 100 ml gorącej, wygotowanej wody, chłodzi w dobrze zamkniętym naczyniu i sączy. 50 ml przesączu odparowuje się i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 15 mg.

3. Substancje nierozp. w HCl. 20 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml 25-proc. HCl i 100 ml wody, zagotowuje, chłodzi, sączy przez szklany filtr, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Powinno go pozostać maks. 1 mg.

4. Chlorki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 9-proc. HNO_3 i 15 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

5. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 6 ml 25-proc. HCl, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 15 ml i dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie obserwowane po 24 godz powinno być słabsze niż w próbie wykonanej z $6 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} zamiast preparatu.

6. Azotany. 1,25 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając z 10 ml 16-proc. H_2SO_4, zagotowuje, chłodzi i bada dalej jak roztwór $MgCl_2$.

7. Fosforany. 5 g preparatu w 10 ml wody rozpuszcza się w 10,5 ml HNO_3 (1,30), zagotowuje, chłodzi, dodaje 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (str. 4), rozcieńcza do 25 ml i przez 4 godz utrzymuje w temp. 40—45 °C. Osadu powinno być mniej niż w próbie, do której wzięto 20 ml roztworu zawierającego $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}, 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i osad po odparowaniu 10 ml HNO_3 (1,30).

8. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 6 ml 25-proc. HCl i 5 ml wody, odparowuje, osad suszy przez 30 min w temp. 105 °C, rozpuszcza w 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 10 ml wody, zobojętnia, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 15 ml i wysyca gazowym H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie tak samo wykonanej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} zamiast preparatu.

9. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 15 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z 15 ml roztworu zawierającego 0,5 ml HNO_3, $2 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+} i osad po odparowaniu 4,5 ml HNO_3.

10. Cynk. Do roztworu 1 g preparatu w 5 ml wody dodaje się 25-proc. HCl do rozpuszczenia się preparatu, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 15 ml i sączy, jeśli zachodzi potrzeba. Dodaje się 1 ml HCl i 0,3 ml świeżo przyrządzonego 3-proc. $K_4[Fe(CN)_6]$, wstrząsa i po 10 min obserwuje zmętnienie. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+}.

11. Glin. 1 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml 25-proc. HCl i 7 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 10 ml, dodaje 1 g $NaCH_3COO$ i 0,1 ml moryny (str. 65), wstrząsa i pozostawia na 15 min. Żółtozielona fluorescencja powinna być słabsza niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Al^{3+}.

12. Bar. Roztwór 4 g preparatu w 11 ml 25-proc. HCl odparowuje się, suszy przez 30 min w temp. 105 °C, rozpuszcza w 10 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 18 ml i dodaje 2 ml 1 n CH_3COOH i 5 ml 2-proc. Na_2SO_4. Zmętnienie powstałe po 3 godz powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $4 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+}.

13. Wapń. Do 2 g preparatu w 5 ml wody dodaje się małymi porcjami 25-proc. HCl do rozpuszczenia się preparatu, zobojętnia, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml, dodaje 20 ml 20-proc. H_2SO_4 i 50 ml alkoholu, silnie wstrząsa, pozostawia na 20 godz, sączy, osad przemywa mieszaniną H_2SO_4 i alkoholu (1 obj. : 2 obj.), spopiela i praży. Osadu może być maks. 3,4 mg.

Mangan

Mn

Manganum — Марганец — Manganese — Mangan

C. at. 54,94

Własności

Stalowoszary, błyszczący, twardy i kruchy metal, istniejący w 3 odmianach: α, trwałej do temp. 742 °C i regularnej, β-również regularnej, trwałej w granicach temp. 742—1191 °C oraz γ (lub elektrolitycznej) — tetragonalnej i trwałej powyżej temp. 1191 °C. Gęstość (wg danych rentgenowskich) tych odmian: $d_\alpha = 7{,}464$, $d_\beta = 7{,}24$ i $d_\gamma = 7{,}21$. Temp. topnienia 1247 °C, tw. 2032 °C. Twardość: 5,0 (wg skali Mohsa).

Na powietrzu utlenia się, a ogrzany pali się wydzielając intensywnie białe światło. Zimną wodę rozkłada powoli, lecz szybko — gorącą. Po ogrzaniu reaguje z azotem, fosforem, fluorem, chlorem, węglem czy siarką. Rozpuszcza się w rozc. kwasach z wydzieleniem H_2 i utworzeniem soli manganawych.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 6008-51[1]		Baker
	Mr 00	Mr 0	An. reag.
Zawartość Mn min., %	99,95	99,70	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) fosfor (P)	0,005	0,01	
2) węgiel	0,02	0,10	
3) siarka (S)	0,01	0,10	0,10 (SO_4)
4) krzemionka (SiO_2)			0,02
5) metale ciężkie (Pb)			0,003
6) żelazo (Fe)			0,0015
7) Substancje niestrącalne przez $(NH_4)_2S$ (jako SO_4)			0,30
8) łącznie zanieczyszczeń[2]	0,05	0,30	

Otrzymywanie [3]

1) Mangan można otrzymać działaniem Al na Mn_3O_4 (otrzymywany przez prażenie MnO_2), lecz Mn uzyskany w ten sposób jest najwyżej 99,3%. Czystszy

[1] Norma podaje wymagania jeszcze dla gatunków Mr 1, 2, 3 i 4.
[2] Jako zanieczyszczenia mogą jeszcze występować: Si, Al, Fe i Cu.
[3] H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 665 lub Brauer, t. II, str. 1270.

Mn uzyskuje się przez elektrolizę, przy czym należy przestrzegać następujących warunków: Anoda i katoda muszą być oddzielone od siebie diafragmą. Katodą jest wypolerowana płytka z nierdzewnej stali, anodą płytka ołowiana. Ciecz katodową stanowi 70 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ i 200 g $(NH_4)_2SO_4$ w 1 l roztworu, ciecz anodową — 100 g $(NH_4)_2SO_4$ w 1 l roztworu. Temperatura najwyżej 40 °C. Gęstość prądu 2—3 A/dcm² katody. W części katodowej pH powinno wynosić 4,5—8,5, w części anodowej nie powinno być więcej niż 5% H_2SO_4. Aby zapobiec utlenianiu się cieczy katodowej i dla bardziej równomiernego osadzania się Mn, dobrze jest co pewien czas dodawać roztworu SO_2, tak aby stężenie SO_2 w przybliżeniu wynosiło 0,1 g SO_2 na 1 l.

Wydajność 50—70% (w stosunku do ilości elektryczności). Obok zanieczyszczeń, których zawartość zależy od czystości elektrolitu, metal zawiera do 0,02% S oraz wodór, który można jednak usunąć przez ogrzewanie metalu w próżni.

2) Bardzo czysty Mn można otrzymać przez sublimację w próżni. Oczyszczany metal umieszcza się w łódeczce wykonanej z Al_2O_3 w rurce z masy Pitagorasa, którą ogrzewa się do temp. 1250—1350 °C. Ciśnienie wynosi 1—2 mm Hg. Metal (odmiana α) osadza się na oziębianej rurce niklowej lub na nieoziębianym pręcie korundowym, umieszczonym w pobliżu łódeczki. Sublimację należy tak prowadzić, aby część metalu pozostała w łódeczce.

Manganawy azotan

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Manganum nitricum — азотнокислый марганец, нитрат марганца (II) — Manganese nitrate — Mangan (II)-nitrat

C. cz. 287,04

Własności

Słaboróżowe, jednoskośne kryształy o gęstości 1,82, topniejące i przechodzące w temp. 25,8 °C w trójwodne. W temp. 160—200 °C rozkładają się z wydzieleniem MnO_2. W 100 g wody rozpuszcza się 102 g w temp. 0 °C, a 166 g bezw. $Mn(NO_3)_2$ w temp. 25,8 °C. Rozpuszcza się także w alkoholu.

Gęstość [1] roztworów wodnych w zależności od stężenia (bezw. soli) podano w zestawieniu:

%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}	%wag.	d^{18}
1	1,0063	10	1,0794	20	1,1717	35	1,3367
2	1,0140	12	1,0969	24	1,2125	40	1,3993
4	1,0298	14	1,1149	28	1,2557	50	1,5378
6	1,0459	16	1,1333	30	1,2781	55	1,6146
8	1,0624	18	1,1522				

[1] D'Ans i Lax, str. 803.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-61/MPCh/N-945 Cz. d. a.	ZN-61/MPCh/N-945 Cz.	GOST 6203-52 Cz. d. a.	GOST 6203-52 Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99,5	99,5	99,0	97,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01
2) chlorki (Cl)	0,002	0,02	0,001	0,02
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,04
4) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,0005	0,001
5) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,0005	0,001
6) cynk (Zn)	0,02	0,05	0,02	0,05
7) bar (Ba)	0,01	0,05	0,1	0,25
8) magnez i metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,5		
9) nikiel (Ni)	0,02	nie norm.		

Otrzymywanie [1]

1) W 200 ml HNO_3 (1,2; cz. d. a.) stopniowo rozpuszcza się 100 g $MnCO_3$. Część $MnCO_3$ powinna pozostać nierozpuszczona. Ciecz sączy się i przesącz odparowuje w temp. 60—70 °C po uprzednim lekkim zakwaszeniu HNO_3. Odparowuje się do momentu, gdy ochłodzona ciecz zacznie krystalizować. Roztwór pozostawia się przez noc w zimnym miejscu i następnego dnia odsącza kryształy. Uzyskuje się preparat cz. d. a. z wydajnością ok. 70%. Z ługu pokrystalicznego odzyskuje się jeszcze dużą ilość kryształów.

2) W celu otrzymania preparatu (ch. cz.) postępuje się w następujący sposób: 1 kg żelazo-manganu (76% Mn) stopniowo rozpuszcza się w 5 l HNO_3 (1,2). Gdy ustanie wydzielanie się tlenków azotu, ogrzewa się mieszaninę i sączy. Do 1 l przesączu dodaje się $(NH_4)_2CO_3$ do odczynu lekko zasadowego. Osad $Fe(OH)_3$ i $MnCO_3$ odsącza się i dokładnie przemywa. Osad ten dodaje się do pozostałych 4 l roztworu i mieszaninę ogrzewa do temp. 90—95 °C. Zachodzi reakcja:

$$2\,Fe(NO_3)_3 + 3\,MnCO_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 3\,Mn(NO_3)_2 + 3\,CO_2$$

Sączy się, przesącz zakwasza HNO_3 (cz.), odparowuje w temp. 70 °C, aż gęstość cieczy wzrośnie do $d^{40} = 1{,}63$—$1{,}65$ i chłodzi. Dobrze jest zaszczepić roztwór kryształkiem $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Kryształy odsącza się i na dobę umieszcza w eksykatorze nad NaOH w celu usunięcia HNO_3. Uzyskuje się 300 g preparatu.

Manganawy chlorek

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$

Manganum chloratum — Хлористый марганец, хлорид марганца (II) — Manganese (manganous) chloride — Mangan-(II)-chlorid (Manganchlorür), Manganochlorid

C. cz. 197,91

Własności

Różowawe, jednoskośne, rozpływające się kryształy o gęstości 2,01, przechodzące w temp. 58 °C w $MnCl_2 \cdot 2H_2O$. Powyżej temp. 200 °C sól częściowo rozkłada się z wydzieleniem HCl.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 331.

Bezw. $MnCl_2$ tworzy różowawe, blaszkowate kryształy o gęstości 2,977, tt. 650 °C i tw. 1190 °C.

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ oraz $MnCl_2$ rozpuszcza się w wodzie [1) 2)] i alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze.

Wymagania techniczne dla $MnCl_2 \cdot 4H_2O$

	ZN-61/MPCh/N-944		GOST 612-41[3)]		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika, min., %	99—101	98—102	99	98	98	
pH 5-proc. roztworu	5,0—7,0				⩾ 5,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005
2) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,005	0,02	0,005	0,005
3) metale ciężkie (Pb)	0,0008	0,002	0,0005	0,001	0,001	0,0008
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,001	0,002	0,0005
5) cynk (Zn)	0,01	0,05	0,02	0,05	0,05	0,01
6) wapń (Ca)					0,02	0,01
7) bar (Ba)	0,01	0,05	0,005	0,01	0,02	
8) nikiel (Ni)	0,02				0,002	
9) wapń, magnez i metale alkaliczne (siarczany)	0,2	1,0	0,2	0,5	0,1	0,1
10) substancje utleniające i redukujące	0,0005	0,00075	wg przep.[4)]		wg przep.[5)]	0,0005

Otrzymywanie

1) Do 350 ml HCl (1,19) porcjami dodaje się[6)] 120 g żelazomanganu (75% Mn). Gdy ustanie burzliwa reakcja, dodaje się 420 ml wody i ogrzewa przez 4—5 godz na łaźni wodnej. Następnego dnia sączy się, do przesączu dodaje 15 g MnO_2 w postaci proszku i miesza, aż żelazo utleni się (próba z $K_3[Fe(CN)_6]$). Gdy osad opadnie, sączy się.

W 1/5 części przesączu strąca się $MnCO_3$, którym z kolei strąca się Fe^{3+} w pozostałej części roztworu (p. poprzedni preparat, metoda 2). Roztwór odparowuje się, sączy, dalej odparowuje do pojawienia się warstewki kryształów (na powierzchni) i krystalizuje w temp. pokojowej. Odsączone kryształy suszy się w temperaturze nieprzekraczającej 40 °C. Uzyskuje się 200—220 g preparatu cz. d. a.

2) Bezwodny[6) 7)] $MnCl_2$. W porcelanowej parownicy ogrzewa się $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ do temp. 60 °C. Sól topi się, lecz po utracie części wody zestala się tworząc $MnCl_2 \cdot 2H_2O$. Sól tę ogrzewa się w pochyło ułożonej porcelanowej lub z trudno topliwego szkła rurce w strumieniu suchego HCl do temp. 600 °C. Do dużego szamotowego lub grafitowego tygla, nałożonego (za pomocą korka) na koniec

[1)] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 192.
[2)] Gęstość roztworów wodnych (d^{18}) p. Poradnik, str. 149.
[3)] Z uzupełnieniami z kwietnia 1954 r.
[4)] 1 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 5 ml H_2SO_4 (1,11), 1 ml 2-proc. KJ (bez jodanów) i 1 ml 0,5-proc. roztworu skrobi. Nie powinno być niebieskiego zabarwienia, a powinno się pojawić po dodaniu 1 kropli 0,1 n J_2.
[5)] P. badanie czystości.
[6)] Kariakin i Angiełow, str. 339.
[7)] P. też otrzymywanie $MnCl_2$ z MnO i NH_4Cl; J. B. Reed, B. S. Hopkins i L. F. Audrieth, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 29.

tej rurki, ścieka kwas solny. Po odwodnieniu zmienia się tygiel, zwiększa strumień gazowego HCl i podwyższa temperaturę pieca. Stopiony $MnCl_2$ ścieka do tygla, w którym krzepnie. Rozdrabnia się możliwie szybko w moździerzu ogrzanym do temp. 150 °C.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Do 0,5 g preparatu dodaje się 5 ml 5 n H_2SO_4, odparowuje do pojawienia się dymu, dodaje jeszcze 5 ml H_2SO_4 i ponownie odparowuje, osad rozpuszcza w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Do 50 ml roztworu dodaje się ochłodzoną mieszaninę 50 ml wody i 20 ml stęż. HNO_3, dodaje 1,5 g $NaBiO_3$ i postępuje dalej jak z $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.

1 ml 0,1 n $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 = 0{,}003958$ g $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$

2. Substancje nierozp., żelazo, metale ciężkie i cynk, nikiel, wapń, magnez i metale alkaliczne, substancje utleniające i redukujące. P. badanie $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.

3. Siarczany. Do roztworu 2 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 1 ml 5 n HCl i 1 ml 1 n $BaCl_2$. Po upływie 1 godz nie powinno być zmętnienia ani osadu.

4. Bar. Do roztworu 1 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 1 ml 5 n H_2SO_4. Po upływie 2 godz nie powinno być ani zmętnienia, ani osadu.

Manganawy octan

$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

Manganum aceticum — Уксуснокислый марганец, ацетат марганца (II) — Manganese acetate — Mangan (II)-acetat

C. cz. 245,07

Własności

Jasnoróżowe, jednoskośne kryształy o gęstości 1,59, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-53/C-80051 Cz. d. a.	PN-53/C-80051 Cz.	TY MXП 2925-58 Cz.
Zwartość głównego składnika min., %	95,0	90,0	97,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,01
2) chlorki Cl)	0,003	0,005	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,02
4) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,005
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,0015	0,002
6) cynk Zn)	0,02	0,05	0,05
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,5	1,0	0,3

Otrzymywanie [1]

Do 30-proc. CH_3COOH stopniowo dodaje się w małym nadmiarze $MnCO_3$, odsącza osad wraz z nadmiarem $MnCO_3$, zakwasza przesącz kwasem octowym, odparowuje do początku krystalizacji, odstawia na kilka dni i odsącza wydzielone kryształy.

[1]) Supniewski, str. 624.

Manganawy siarczan

$MnSO_4 \cdot 5H_2O$

Manganum sulfuricum — Сернокислый марганец, сульфат марганца (II) — Manganese sulphate (sulfate) — Mangan (II)-sulfat

C. cz. 241,08

Własności

Różowe, trójskośne kryształy o gęstości 2,103, istniejące w zetknięciu z wodnym roztworem tylko w granicach temp. 9—26 °C. W niższej temperaturze wydzielają się kryształy siedmiowodne, w wyższych — czterowodne lub jednowodne. W temperaturze ok. 250 °C tracą ostatnią cząsteczkę wody. Powstały bezwodny $MnSO_4$ jest substancją prawie białą, o gęstości 3,25 i tt. 700 °C. Na powietrzu wodziany te tracą H_2O z wyjątkiem jednowodzianu.

Sól ta rozpuszcza się w wodzie [1], nie rozpuszcza się w alkoholu. W 100 g wody rozpuszcza się 52,9 g w temp. 0 °C, a 62,9 g — w temp. 20 °C (w przeliczeniu na $MnSO_4$). Rozpuszczalność $MnSO_4 \cdot H_2O$ maleje ze wzrostem temperatury (64,8 g w temp. 25 °C, 58,6 g w temp. 60 °C, 35,5 g w temp. 100 °C w 100 g wody).

Wymagania techniczne

	RN-61/MPCh-1996		GOST 435-41[2]		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Wzór substancji	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$				$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	$MnSO_4 \cdot H_2O$
Zawartość $MnSO_4$ w odwodnionym preparacie min., %	99	98	99	98	97 (—101,0)	
Straty prażenia maks., %	39	39	39	39		
pH 5-proc. roztworu	3,0—4,0	nie norm.			⩾ 5,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,007
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,002	0,005	0,001	0,005
3) metale ciężkie (Pb)	0,0008	0,0025	0,0002	0,001	0,001	0,001
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,0015	0,0005	0,0015	0,002	0,0007
5) cynk (Zn)	0,01	0,05	0,02	0,05	0,05	0,007
6) wapń (Ca)	0,02	0,05			0,02	0,075
7) magnez i metale alkaliczne (siarczany)	0,1	1,0	0,5	1,0	0,1	0,25
8) nikiel	0,02	nie norm.			0,002	
9) substancje redukujące $KMnO_4$	0,0005	0,0075	wg przep.[3]		0,0008	0,0005
10) substancje redukujące J_2					wg przep.[4]	

[1] Gęstość (d^{15}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 149.

[2] Z uzupełnieniami z kwietnia 1954 r.

[3] 15 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, dodaje 3 ml H_2SO_4 (1,84), 3 ml H_3PO_4 (1,7) oraz 0,10 względnie 0,15 ml 0,1n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno utrzymać się przez 1 min. Dla porównania bierze się roztwór tak samo przyrządzony, lecz nie zawierający $KMnO_4$.

[4] Patrz badanie czystości.

Otrzymywanie [1]

1) 500 g sproszkowanego techn. piroluzytu (zawierającego co najmniej 80% MnO_2) umieszcza się w porcelanowej parownicy, dodaje 800 ml wody i 700 ml HNO_3 (1,35—1,40; cz.). Mieszaninę miesza się przez 6—8 godz, po czym osad przemywa przez dekantację, odsącza i dalej przemywa do usunięcia azotanów. W końcu MnO_2 suszy się w temp. 100—200 °C. Uzyskuje się 470 g oczyszczonego MnO_2.

W porcelanowej parownicy miesza się 120 g oczyszczonego MnO_2 z 300 ml wody i nasyca (pod wyciągiem) gazowym SO_2, aż czarna barwa osadu zmieni się na jasnoszarą. Utworzył się MnS_2O_6. Nie przestając mieszać dodaje się 18—20 g MnO_2 (do pojawienia się czarnego zabarwienia) i miesza dalej przez 1,5—2 godz do zniknięcia zapachu SO_2. Mieszaninę sączy się, przesącz zakwasza 15 ml 10-proc. H_2SO_4 i odparowuje na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość praży się przez 3 godz w temp. 450 °C. MnS_2O_6 rozkłada się na $MnSO_4$ i SO_2. Otrzymuje się 170 g bezw. $MnSO_4$, który rozpuszcza się w 300 ml wody, dodaje kilka kropli 10-proc. H_2SO_4, ogrzewa do temp. 60 °C i nasyca gazowym H_2S. Sączy się i przesącz odparowuje do wydzielenia się znacznej ilości drobnych kryształów. Chłodzi się do temp. pokojowej, odsącza kryształy i przemywa 3 razy zimną wodą. Z ługu pokrystalicznego otrzymuje się jeszcze pewną ilość kryształów. Uzyskane kryształy przekrystalizowuje się, odparowując roztwór do gęstości 1,54 w temp. 90 °C i pozostawiając do krystalizacji w temp. 18 °C. Kryształy odsącza się, przemywa zimną wodą i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 240 g preparatu cz. d. a.

2) Preparat cz. d. a. można także otrzymać z żelazomanganu (70% Mn). Do 150 g proszku żelazomanganu w porcelanowej parownicy dodaje się 240 ml wody i stopniowo wlewa 130 ml stęż. H_2SO_4 (ch. cz.). W wyniku burzliwej reakcji woda paruje i co jakiś czas należy dodać 10—20 ml wody. W końcu dodaje się 420 ml wody i dopiero następnego dnia sączy, do przesączu dodaje 12 g MnO_2, ogrzewa do temp. 50 °C i miesza do całkowitego utlenienia się soli żelazawej (próba z $K_3[Fe(CN)_6]$).

W 1/5 części roztworu strąca się $MnCO_3$ (oraz $Fe(OH)_3$) przez wlewanie ogrzanego do temp. 60 °C roztworu 122 g Na_2CO_3 w 600 ml wody. Osad przemywa się przez dekantację do usunięcia siarczanów, miesza z 120 ml wody, ogrzewa do temp. 60 °C i małymi porcjami dodaje resztę roztworu $MnSO_4$. Po strąceniu $Fe(OH)_3$ (próba z NH_4SCN) mieszaninę sączy się, przesącz odparowuje i znowu sączy. Przesącz z dodatkiem stęż. H_2SO_4 (5 ml na 1 l przesączu) odparowuje się na łaźni wodnej w temperaturze dochodzącej do 60 °C do pojawienia się warstewki kryształów na powierzchni cieczy i pozostawia do krystalizacji w temp. od —3 do —10 °C. Na drugi dzień odsącza się kryształy, przemywa zimną wodą i podsusza w temp. pokojowej, aż lekko pobieleją. Uzyskuje się 250 g preparatu (55%).

3) Do 360 ml wody wlewa się cienkim strumieniem 80 ml H_2SO_4 (1,84; cz.), a następnie stopniowo dodaje ok. 210 g $MnCO_3$ (cz.), aż ustanie wydzielanie się CO_2. Ciecz ogrzewa się do temp. 50 °C, sączy, odparowuje i krystalizuje jak w poprzedniej metodzie.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 336.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 1,5 g preparatu rozpuszcza się w wodzie, rozcieńcza do 250 ml i miesza. Do 25 ml roztworu dodaje się ochłodzoną mieszaninę 75 ml wody i 20 ml stęż. HNO_3, dodaje 1,5 g bizmutanu sodowego i wstrząsa przez 1 min. Rozcieńcza się 100 ml wody, sączy przez azbest w tyglu Goocha i przemywa HNO_3 rozcieńczonym 33 obj. wody. Do przesączu i wody z przemywania dodaje się 50 ml 0,1 n $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ i nadmiar odmiareczkowuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 = 0{,}004461$ g $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$.

2. Substancje nierozp. Roztwór zawierający 50 g preparatu w 500 ml powinien być klarowny i lekko różowy.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Żelazo. Próbę przeprowadza się jak w przypadku $LiSO_4 \cdot H_2O$ z tym, że bierze się 0,5 g preparatu.

5. Metale ciężkie i cynk. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml CH_3COOH i 1 g octanu sodu i przez kilka sekund przepuszcza gazowy H_2S. Roztwór nie powinien zabarwić się ani nie powinno pojawić się zmętnienie lub osad.

6. Nikiel. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 25 ml wody, ogrzewa do wrzenia i dodaje 1 ml roztworu nioksymu [1]. Różowe zabarwienie nie może ściemnieć.

7. Wapń. 1 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje 10 ml 2 m NH_4Cl i 10 ml 5 n NH_4OH. Ogrzewa się do wrzenia i strąca Mn przez przepuszczanie gazowego H_2S, utrzymując nadmiar amoniaku i dodając go, jeśli zajdzie potrzeba. Sączy się, przesącz chłodzi i dodaje 4 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. Nie powinno być zmętnienia.

8. Magnez i metale alkaliczne. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml gorącej wody, dodaje 20 ml świeżo przyrządzonego roztworu 5 n $(NH_4)_2CO_3$ i ogrzewa, aż osad zbije się w grudki. Sączy się, przesącz odparowuje do sucha i praży. Nie może pozostać osadu więcej niż 2 mg.

9. Substancje redukujące $KMnO_4$. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody i dodaje 2 ml 5 n H_2SO_4, 1 ml stęż. H_3PO_4 i 0,1 ml 0,1 n $KMnO_4$. Powinno pojawić się różowe zabarwienie.

10. Substancje utleniające i redukujące. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody świeżo przegotowanej i ochłodzonej. Dodaje się 1 g KJ, 1 ml roztworu skrobi i 5 ml 5 n HCl. Niebieskie zabarwienie nie powinno pojawić się od razu, lecz powinno się pojawić po dodaniu 0,05 ml 0,1 n J_2.

Manganawy tlenek

MnO

Manganum oxydulatum — Закись марганца, окись марганца (II) — Manganese (manganous) oxide — Manganoxydul, Mangan (II)-oxyd

C. cz. 70,94

Własności

Zielonawoszary proszek o gęstości 5,18 i tt. 1785 °C, nierozp. w wodzie, rozp. w rozc. kwasach. Ogrzewany na powietrzu utlenia się do Mn_3O_4.

[1] Nasycony, czyli ok. 0,85-proc. roztwór wodny dwuoksymu cykloheksanodionu-1,2.

Otrzymywanie

1) Przez ogrzewanie[1] $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ na powietrzu prawie do temp. 300 °C otrzymuje się produkt, odpowiadający w przybliżeniu wzorowi MnO_2, który rozciera się na proszek i redukuje wodorem w temp. 300 °C lub wyższej temperaturze. MnO można w ten sposób uzyskać i z innych tlenków manganu.

2) W porcelanowej rurce umieszcza się[2] 200 g $MnCO_3$ (cz. d. a.), wypiera powietrze wodorem i ogrzewa do temp. 300 °C w strumieniu H_2. Chłodzi się, odrzuca substancję znajdującą się w skrajnych częściach rurki, a resztę przesypuje do słoja. Uzyskuje się 100—105 g preparatu.

Manganawy węglan

$MnCO_3$

Manganum carbonicum — Углекислый марганец, карбонат марганца (II) — Manganese carbonate — Mangan (II)-carbonat

C. cz. 114,94

Własności

Biały, puszysty proszek, na powietrzu przybierający stopniowo barwę jasnobrunatną. Gęstość 3,12. Ogrzewany powyżej temp. 100 °C wyraźnie rozkłada się na MnO i CO_2. W wyższych temperaturach (powyżej 330 °C) następuje częściowe utlenienie MnO przez CO_2, który redukuje się do CO. Podczas prażenia $MnCO_3$ na powietrzu otrzymuje się Mn_3O_4, a w tlenie — Mn_2O_3.

W wodzie prawie nie rozpuszcza się. Rozpuszcza się w rozc. kwasach.

Wymagania techniczne

	PN-53/C-80052		GOST 7205-54	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	An. reag.	
Zawartość $MnCO_3$ min., %	98,0	95,0			
Zawartość Mn, %			44—48	43,0	44—48
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,01	0,03	0,03	0,010	0,05
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,02	0,005	0,03
3) chlorki (Cl)	0,005	0,05	0,01	0,020	0,02
4) azot całkowity (N)			0,1		
5) węglany alkaliczne (Na_2CO_3)					0,01
6) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005	0,005	0,005	0,003
7) żelazo (Fe)	0,001	0,01	0,01	0,002	0,003
8) cynk (Zn)	0,04	0,1	0.05	0,05	0,01
9) nikiel (Ni)					0,05
10) substancje nie strącające się $(NH_4)_2S$ (siarczany)			2,5	0,30	0,30

Otrzymywanie[3]

1) Do ogrzanego do temp. 50 °C 10-proc. roztworu $Mn(NO_3)_2$ (cz. d. a.) wlewa się cienkim strumieniem równoważną ilość 10-proc. $NaHCO_3$ (cz. d. a.).

[1] H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 666.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 334.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 337.

Mieszaninę miesza się, nasyca CO_2 i naczynie przykrywa. Po sklarowaniu się cieczy dekantuje się ją i osad zalewa wodą, którą nasycono CO_2. W ten sposób przemywa się osad do zupełnego usunięcia $NaNO_3$. Osad odsącza się i suszy w strumieniu CO_2 w temp. 70—80 °C.

2) W celu otrzymania zasadowego węglanu o przybliżonym wzorze $MnCO_3 \cdot 6Mn(OH)_2 \cdot 5H_2O$ miesza się kolejno 50 g MnO_2 w proszku, 14 ml stęż. H_2SO_4 i 12 ml roztworu glikozy o gęstości 1,26. Mieszaninę ogrzewa się do temp. 60 °C i równocześnie miesza. Po ogrzaniu reakcja przebiega samorzutnie z wydzieleniem dużych ilości ciepła. Gdy temperatura ponownie spadnie do 60 °C, pozostawia się ciecz do sklarowania, sączy i do przesączu dodaje Na_2CO_3 do odczynu obojętnego (wg czerwieni Kongo). Dodaje się 1 g MnO_2 roztartego z wodą na pastę i ogrzewa do temp. 50—60 °C, sprawdzając za pomocą NH_4SCN i alkoholu izoamylowego, czy żelazo strąciło się całkowicie.

Gdy osad opadnie, sączy się wprost do ciepłego (35—40 °C) roztworu 40 g Na_2CO_3 w 200 ml wody. Odczyn cieczy powinien być zasadowy. Osad przemywa się 5—6 razy przez dekantację, odsącza, przemywa na sączku do usunięcia siarczanów i do uzyskania w przesączu odczynu obojętnego. Preparat suszy się na papierze pergaminowym w temp. 60 °C.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $MnCO_3$. 0,5 g preparatu rozpuszcza sie w 50 ml wody i 3 ml HNO_3. Sączy się i przemywa wodą. Do przesączu i wód z przemywania dodaje się 10 ml stęż. NH_4OH i 5 ml 30-proc. H_2O_2, uprzednio rozcieńczonego 30 ml wody, i gotuje dopóty, dopóki strącenie nie będzie całkowite. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą i praży do czerwonego żaru. Ciężar osadu Mn_3O_4 pomnożony przez 0,7203 równa się zawartości Mn w gramach w próbce.

2. Substancje nierozp. w HNO_3. Rozpuszcza się 5 g preparatu w mieszaninie 80 ml wody i 20 ml HNO_3. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą i praży. Osadu może być najwyżej 2,5 mg.

3. Węglany alkaliczne. Gotuje się 2 g preparatu z 30 ml wody, sączy, przemywa 20 ml gorącej wody i dodaje do przesączu 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Gdy pojawi się różowe zabarwienie, powinno wystarczyć najwyżej 0,2 ml 0,02 n HCl do zmiany barwy.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w mieszaninie 3 ml HNO_3 i 20 ml wody, dodaje 30-proc. H_2O_2 w ilości wystarczającej do rozpuszczenia utlenionego manganu i rozcieńcza do 200 ml. Do 20 ml roztworu dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Pojawiające się zmętnienie nie może być większe od zmętnienia w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

5. Siarczany. Do 5 g preparatu dodaje się 20 ml wody, 2 ml 30-proc. H_2O_2 i HCl do całkowitego rozpuszczenia się preparatu. Roztwór odparowuje się do sucha i osad rozpuszcza w 50 ml wody, sączy, jeśli zajdzie potrzeba, i rozcieńcza do 100 ml (roztwór R).

Do 10 ml roztworu R dodaje się 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w próbie kontrolnej, zawierającej w tej samej objętości 0,15 mg SO_4^{2-}, 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

6. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 20 ml roztworu R rozcieńcza się do 85 ml i dodaje 15 ml stęż. NH_4OH. Strąca się Mn siarkowodorem i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 1,5 mg.

7. Metale ciężkie. Do 5 ml roztworu R dodaje się 0,015 mg Pb^{2+} i 1 ml 0,1 n HCl i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Do 15 ml roztworu R dodaje się 1 ml 0,1 n

HCl i rozcieńcza do 40 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

8. Żelazo. Do 7,0 ml roztworu R dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Następnie dodaje się ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, zawierającej w tej samej objętości 0,01 mg Fe^{3+}, 2 ml HCl i te same ilości $(NH_4)_2S_2O_8$ i NH_4SCN.

9. Nikiel. 2,0 ml roztworu R rozcieńcza się do 20 ml, dodaje 2 g octanu sodowego i 10 ml wody siarkowodorowej, a po upływie 1 min — 5 ml kwasu octowego lod. Pojawiające się zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,05 mg Ni^{2+}.

10. Cynk. Do 10 ml roztworu R dodaje się 1 ml H_2SO_4 i rozcieńcza do 25 ml. Następnie, stale przy tym mieszając, dodaje się 0,5 ml 1-proc. $K_4[Fe(CN)_6]$. W ciągu 5 min nie powinno się pojawić zmętnienie.

Manganu dwutlenek

MnO_2

(Braunsztyn)

Manganum peroxydatum — Двуокись марганца, окись марганца (IV) — Manganese dioxide (peroxide), (pyrolusite) — Mangandioxyd (Braunstein)

C. cz. 86,94

Własności

Jest to substancja stalowoszara w kawałkach, czarna w postaci proszku. Gęstość 5,03. Ogrzewana na powietrzu rozkłada się powyżej temp. 530 °C na Mn_3O_4 i O_2, w tlenie rozkład następuje powyżej temp. 565 °C. Nie rozpuszcza się w wodzie, HNO_3 i zimnym H_2SO_4. Zimny HCl rozpuszcza ją powoli, przy czym wydziela się Cl_2. W obecności H_2O_2 lub $H_2C_2O_4$ rozpuszcza się w rozc. H_2SO_4 lub HNO_3. Z SO_2 tworzy MnS_2O_6.

Ponieważ jest silnym utleniaczem, nie należy MnO_2 ogrzewać lub rozcierać z substancjami org. lub takimi substancjami nieorg. jak S, siarczki, fosforki itp.

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-855		GOST 4470-48[1])		Baker	Rosin
Gatunek	Cz d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość MnO_2 min., %	95,0	90,0	85	72	99,5	98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w HCl	0,05	0,1	0,06	0,2	0,030	0,05
2) chlorki (Cl)	0,01	0,05	0,002	0,01	0,010	0,02
3) siarczany (SO_4)	0,05	0,1	0,05	0,1	0,050	0,05
4) azot całkowity (N) lub azotany (NO_3)	0,05	0,1			0,05	0,05
5) żelazo (Fe)	0,05	0,05	0,02	0,1	0,050	
6) metale ciężkie (Pb)			0,005	0,01		
7) metale alkaliczne (siarczany)	0,5	0,5	2	5	0,20	0,30
8) substancje organiczne (C)			0,01	0,01		

[1]) Ze zmianami z maja 1955 r. (dla $MnO_2 \cdot (H_2O)_x$.

Otrzymywanie [1]

1) Bezw. MnO_2. Ogrzewa się [2] $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (cz. d. a.) pod wyciągiem w porcelanowej parownicy do temp. 100 °C, następnie temperaturę stopniowo podwyższa się do 160 °C. Do oziębionego produktu dodaje się HNO_3 (1,34; cz. d. a.), a otrzymaną rzadką papkę ponownie ogrzewa do temp. 160 °C. Po ochłodzeniu odsącza się na szklanym filtrze, przemywa 2 razy HNO_3 (cz. d. a.) i znowu dwukrotnie ogrzewa z HNO_3 do temp. 160 °C. Po odsączeniu przemywa się 3—4 razy HNO_3 (1,12) i suszy w temp. 150 °C. Uzyskuje się preparat cz. d. a. z wydajnością prawie ilościową. Do otrzymania 1 kg MnO_2 potrzeba 4 l HNO_3 (1,34).

2) Uwodniony MnO_2, czyli $MnO(OH)_2$ lub H_2MnO_3 (kwas manganawy). Do roztworu 200 g $KMnO_4$ (cz. d. a.) w 4 l wody dodaje się 200 g alkoholu. Gdy reakcja

$$2\,KMnO_4 + 3\,C_2H_5OH = 2\,MnO(OH)_2 + 2\,KOH + 3\,CH_3CHO$$

przebiegnie do końca, dodaje się 25 ml HNO_3 (cz. d. a.; 1,4) i ogrzewa. Osad przemywa się przez dekantację wodą do usunięcia azotanów i suszy w temp. 20 °C. Gdyby preparat zawierał jeszcze siarkę, rozdrabnia się go, miesza z wodą, dodaje 50—70 g Na_2CO_3 (cz. d. a.), ogrzewa do wrzenia i utrzymuje w tym stanie przez 30 min, stale przy tym mieszając. Po zdekantowaniu cieczy dodaje się nieco HNO_3 i osad przemywa przez dekantację wodą, aż usunie się jony SO_4^{2-} i NO_3^-. Odsącza się i suszy w temp. 20 °C. Uzyskuje się preparat „strącony, bez siarki" w ilości 100 g (wydajność 99%).

3) Aktywny [3] MnO_2. a) Do 250 ml ogrzanego do temp. 50—60 °C i stale mieszanego 5-proc. roztworu $MnSO_4$ wlewa się po kropli w ciągu 2 godz 200 ml 5-proc. $KMnO_4$. Mieszaninę ogrzewa się jeszcze przez 2 godz do temp. 60 °C i pozostawia na dobę w temp. 30—35 °C. Osad odsącza się, przemywa wodą do usunięcia jonów SO_4^{2-} i suszy przez 8—10 godz w temp. 110—120 °C.

b) Do zawiesiny 150 g drobno sproszkowanego $MnSO_4$ w 142 ml wody powoli i przy stałym mieszaniu wlewa się 675 g 63-proc. H_2SO_4. Temperaturę obniża się do 50 °C i w ciągu 2 min małymi porcjami dodaje 150 g sproszkowanego $KMnO_4$, uważając, aby temperatura nie przekroczyła 75 °C. Po upływie 10 min zawartość zlewki wylewa się do naczynia z 25 l wody. Osad MnO_2 przemywa się przez dekantację, a następnie na filtrze do usunięcia jonów SO_4^{2-} i suszy w ciągu 6 godz, podwyższając stopniowo temperaturę do 180 °C.

4) Koloidalny MnO_2. Do roztworu $KMnO_4$ o stężeniu najwyżej 1,6% dodaje się H_2O_2 o stężeniu najwyżej 3% do zaniku fioletowego zabarwienia i pojawienia się brunatnego zabarwienia koloidu. Dla sprawdzenia do próbki cieczy dodaje się kilka kropli roztworu NaCl, przy czym MnO_2 koaguluje się, barwa brunatna znika, a pojawia się wyraźnie fioletowe zabarwienie nie przereagowanego $KMnO_4$.

W celu uwolnienia roztworu od utworzonego w czasie tej reakcji KOH poddaje się go dializie, do czego używa się wody do oznaczania przewodnictwa elektrycznego. Dializuje się tak długo, aż przewodnictwo elektryczne roztworu nie przestanie się zmniejszać. Otrzymuje się bardzo czysty roztwór koloidowy. Naczynia używane do przyrządzenia roztworu i do jego przechowywania muszą być zupełnie czyste (wyparzone).

[1] Kariakin i Angiełow, str. 333. Oczyszczanie techn. MnO_2, str. 434.
[2] Patrz także Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 667.
[3] Patrz także R. Fricke i R. Wagner, p. Brauer, tłum. ros., str. 760.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość MnO_2. 0,1 do 0,12 g preparatu zalewa się 20 ml wody. Dodaje się 3 ml H_2SO_4 uprzednio zmieszanego z 10 ml wody, a następnie dokładnie 20 ml H_2O_2 (1 obj. 30-proc. H_2O_2 + 40 obj. wody). Kolbę trzyma się w ciemności, wstrząsając nią co pewien czas, do zaniku czarnych cząstek, po czym nadmiar H_2O_2 miareczkuje się 0,1 n $KMnO_4$. Do drugiej kolby wlewa się 20 ml wody, 3 ml H_2SO_4 uprzednio zmieszanego z 10 ml wody i dokładnie 10 ml poprzednio użytego roztworu H_2O_2, pozostawia w ciemności tak długo, jak poprzedni roztwór, i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. Różnica między podwójną objętością $KMnO_4$ w ostatnim miareczkowaniu a wprowadzoną przy miareczkowaniu roztworu preparatu odpowiada objętości $KMnO_4$ zużytemu przez preparat. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}004347$ g MnO_2.

2. Substancje nierozp. w kwasach. Do 4 g preparatu dodaje się 50 ml wody, 10 ml HCl i wystarczającą do rozpuszczenia ilość 30-proc. H_2O_2. Sączy się, przesącz zachowuje do próby 3, a osad przemywa gorącą wodą i praży. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

3. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Przesącz z poprzedniego oznaczania rozcieńcza się do 175 ml, dodaje 25 ml NH_4OH, strąca mangan za pomocą H_2S i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 0,5 ml H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 3,0 mg.

4. Chlorki. Miesza się 0,5 g preparatu z 20 ml wody, dodaje 3 ml HNO_3 i wystarczającą do rozpuszczenia ilość 30-proc. H_2O_2. Sączy się i rozcieńcza do 100 ml. Do 20 ml dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

5. Azotany. Do 0,2 g pirogalolu dodaje się 15 ml H_2SO_4, dobrze miesza i przez 20 min ogrzewa na łaźni wodnej. Chłodzi się i ostrożnie rozcieńcza wodą do 20 ml (roztwór A). 0,2 g preparatu wstrząsa się przez 5 min z ochłodzoną mieszaniną 15 ml H_2SO_4 i 10 ml wody i pozostawia ciecz do sklarowania. Gdy ciecz nad osadem nie będzie klarowna, sączy się przez szklany sączek (roztwór B).

5 ml roztworu B rozcieńcza się do 10 ml i dodaje 1 ml roztworu A. Różowe zabarwienie pojawiające się w ciągu 10 min nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, którą wykonano w następujący sposób: do 0,02 mg NO_3^- dodaje się H_2SO_4 dla uzyskania 5 ml roztworu, rozcieńcza wodą do 10 ml i dodaje 1 ml roztworu A.

6. Siarczany. Do 1 g preparatu dodaje się 20 ml wody, 2 ml HCl i wystarczającą do rozpuszczenia ilość 30-proc. H_2O_2, po czym odparowuje się do sucha. Osad rozpuszcza się w 50 ml wody, sączy, do 20 ml przesączu dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe w próbie kontrolnej wykonanej z 0,2 mg SO_4^{2-}.

Metafosforowy kwas

$(HPO_3)_n$

Acidum phosphoricum glaciale- — Метафосфорная кислота — Metaphosphoric acid, glacial phosphoric acid — Metaphosphorsäure

C. cz. $(79{,}98)_n$

Własności

Biała, przeświecająca, szklista masa, higroskopijna, powoli rozpuszczająca się w zimnej wodzie i przemieniająca się w H_3PO_4. Gotowanie przyspiesza tę przemianę. Rozpuszcza się w alkoholu. Prażona ulatnia się.

W handlu znajduje się w mieszaninie z $NaPO_3$ w postaci prętów.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 841-51 Cz.	B.D.H. Cz.	E. Merck zur Anal	Baker An. reag.
Zawartość HPO_3 min., %	60			34,0—36,0
Zawartość $NaPO_3$ maks., %	40			58,0—62,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) kw. orto i pirofosforowy (H_3PO_4)	5			
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02		0,001
4) azotany (NO_3)	0,001	0,002	0,0005	< 0,001
5) substancje nierozp.				0,005
6) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,002	0,001	0,002
7) żelazo (Fe)	0,005	0,002	0,015	0,005
8) wapń (Ca)			0,01	
9) arsen (As)			0,0005	0,0001
10) substancje redukujące $KMnO_4$ (H_3PO_3)	wg przep.[1])		0,01	0,020
11) zdolność ścinania białka	wg przep.[2])			

Otrzymywanie [3])

1) W złotym tyglu ogrzewa się H_3PO_4 (H_3PO_4 reaguje z Ag i porcelaną). Kwas energicznie wrze i pryska, tracąc przy tym część wody. Podczas dalszego ogrzewania ciecz przestaje nagle wrzeć. Ciecz jest prawie bezw. H_3PO_4. Dalej ogrzewana zaczyna po pewnym czasie dymić. W tym momencie składa się ona z $H_4P_2O_7$. Ogrzewana dalej dymi w dalszym ciągu i przemienia się w HPO_3, lecz nie ma żadnych objawów świadczących o tym, że ciecz zawiera tylko HPO_3. Przy dalszym ogrzewaniu traci więcej wody i w cieczy obok HPO_3 znajduje się P_2O_5. Jeżeli więc zależy nam na otrzymaniu HPO_3 bez P_2O_5, należy co pewien czas wykonać analizę ogrzewanej cieczy. Jeśli kwas rozpuszczamy w wodzie, P_2O_5 nie przeszkadza, gdyż z zimną wodą tworzy HPO_3.

2) W celu otrzymania lodowatego kwasu HPO_3, będącego mieszaniną HPO_3 z $NaPO_3$, ogrzewa się 88 g H_3PO_4 (cz; 1,7) w platynowej parownicy przez 4—5 godz w otwartym piecu tyglowym w temp. 400 °C, aż strata masy wyniesie 23 g. Do otrzymanego HPO_3 dodaje się $NaPO_3$ w ilości 40 g, ogrzewa przez 30 min do temp. 550—600 °C, mieszając drutem platynowym, i wylewa do ochłodzonej parownicy lub do ochładzanych rurek, jeśli kwas ma mieć kształt pręcików. Ochłodzony w parownicy kwas kruszy się w moździerzu i przechowuje w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 100 g preparatu.

---

[1]) 10 g HPO_3 rozpuszcza się w 20 ml wody bez ogrzewania, dodaje 1 ml 0,01 n $KMnO_4$, ogrzewa do wrzenia i umieszcza na 10 min na wrzącej łaźni wodnej. Różowe zabarwienie nie powinno całkowicie zniknąć w ciągu 5 min.

[2]) 1 g HPO_3 rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Do zważonego białka z jednego jaja kurzego dodaje się 4 razy tyle wody i rozpuszcza białko przez poruszenie zlewką (unikając pienienia się cieczy). Sączy się przez szklany filtr. Do 5 ml wody dodaje się 5 ml roztworu białka i 2,5 ml roztworu HPO_3. Opalescencja powinna pojawić się od razu.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 261.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Azotany. Bada się jak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, biorąc jednak 5 g preparatu.

2. Chlorki. 50 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody i rozcieńcza do 250 ml (roztwór R). 5 ml roztworu R rozcieńcza się do 25 ml, dodaje po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

3. Metale ciężkie. 10 ml roztworu R (p. próba 2) zobojętnia się 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca gazowym H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której zamiast roztworu R użyto 8 ml roztworu zawierającego osad po odparowaniu 1,6 ml NH_4OH, następnie $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}, 0,5 ml 25-proc. HCl i wodę.

4. Żelazo. 5 ml roztworu R (p. próba 2) rozcieńcza się wodą do 100 ml. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 1 ml 10-proc. NH_4OH, wysyca gazowym H_2S i obserwuje zabarwienie. Może ono być żółte, lecz nie bardziej zielone niż w próbie kontrolnej, do której użyto $1,5 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

5. Wapń. 5 ml roztworu R (p. próba 2) rozcieńcza się do 50 ml, dodaje roztworu 5 g octanu ołowiawego w 25 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. 75 ml przesączu wysyca się gazowym H_2S, sączy, 50 ml przesączu odparowuje i praży, rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 5 ml wody, zobojętnia, sączy (jeśli zajdzie potrzeba), rozcieńcza do 10 ml, dodaje po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4 proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temperatury ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo, lecz do której zamiast 100 ml roztworu preparatu użyto 100 ml roztworu zawitrającego $1 \cdot 10^{-4}$ g Ca^{2+}, 5 g octanu ołowiawego i 0,2 ml CH_3COOH.

6. Arsen. Do aparatu Marsha, w którym wydziela się H_2 wskutek działania 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn, stopniowo wlewa się mieszaninę złożoną z 5 ml roztworu R (p. próba 2) i 25 ml wody. W ciągu 1 godz nie powinno być nalotu As w rurce redukcyjnej.

7. Substancje redukujące $KMnO_4$. 8 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 5 ml 16-proc. H_2SO_4 i 0,2 ml 0,1 n $KMnO_4$ i ogrzewa do wrzenia. Po 10 min wrzenia zabarwienie nie powinno zniknąć.

Miedziawy bromek

CuBr

Cuprum bromatum albo monobromatum — Бромистая (одно-бромистая) медь, бромид меди (I) — Cuprous bromide — Kupferbromür, Cuprobromid, Kupfer (I)-bromid

C. cz. 143,45

Własności

Bezbarwne kryształy o gęstości 4,72 (20 °C), tt. 504 °C, tw. 1345 °C. W wodzie bardzo słabo rozp.: $I_{CuBr} = 5,3 \cdot 10^{-9}$ w temp. 25 °C. Rozpuszcza się w HCl, HBr, HNO_3 i NH_4OH. Na wilgotnym powietrzu szybko utlenia się, szczególnie na świetle (zielenieją). Istnieje w 3 odmianach (γ — poniżej temp. 391 °, α — powyżej 470 °).

Wymagania techniczne

Gatunek	TY MXII 86-47 Cz. d. a.	TY MXII 86-47 Cz.	B.D.H. (Cz.)
Zawartość CuBr min., %	99	99	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w HCl	0,01	0,05	
2) siarczany (SO_4)			0,05
3) żelazo (Fe)	0,003	0,02	0,02
4) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,1	0,3	
5) arsen (As)	0,001	nie norm.	

Otrzymywanie

1) Do roztworu[1] 175 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cz.) w 700 ml wody wlewa się roztwór 160 g KBr (cz.) w 400 ml wody i dodaje 430 g miedzi w postaci proszku. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do otrzymania bladozielonego zabarwienia roztworu. Roztwór, zawierający związek kompleksowy $KCuBr_2$, powstały w wyniku reakcji

$$CuSO_4 + 4\,KBr + Cu = 2\,K[CuBr_2] + K_2SO_4$$

sączy się do butli zawierającej 10 l wody. Związek kompleksowy rozkłada się. Biały osad CuBr odsącza się, przemywa 1-proc. HBr w celu usunięcia jonów SO_4, następnie przemywa alkoholem i suszy w temp. 105—110 °C stale mieszając. Otrzymuje się ok. 140 g preparatu cz. d. a. (wydajność 72%).

2) We wrzącej wodzie[2] rozpuszcza się równoważne ilości $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i KBr. Po przesączeniu przez gęsty sączek przepuszcza się przez roztwór silny strumień SO_2, lekko przy tym podgrzewa i miesza. Zachodzi reakcja

$$2\,CuSO_4 + 2\,KBr + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,CuBr + 2\,H_2SO_4 + K_2SO_4$$

Gdy ustanie strącanie się osadu CuBr, sączy się, unikając przy tym działania światła na osad. Osad miesza się 5 do 7 razy z wrzącą wodą, przez którą przepuszcza się SO_2 i ponownie sączy. W końcu osad przemywa się bezw. eterem z SO_2. Suszy się nad H_2SO_4 i KOH w ciągu 3 do 4 dni w atmosferze H_2, a potem pod próżnią.

3) Otrzymywanie CuBr z $CuSO_4$, NaBr i Na_2SO_3[3].

Miedziawy chlorek

CuCl

Cuprum chloratum album, cuprum monochloratum — Хлористая (однохлористая) медь, хлорид меди (I) — Cuprous chloride — Kupferchlorür, Cuprochlorid, Kupfer (I)-chlorid

C. cz. 98,99

Własności

Zupełnie czysty CuCl jest barwy białej i jeśli jest suchy, nie zmienia się pod wpływem światła. W obecności wilgoci i pod działaniem światła przy-

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 344.
[2]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 467.
[3]) Supniewski, str. 686.

biera zabarwienie fioletowe lub ciemnoniebieskie. Na wilgotnym powietrzu zabarwia się na ciemnozielono. Tworzy kryształy tetraedryczne o gęstości 3,53 (20 °C), topniejące w temp. 432 °C.

W wodzie i alkoholu jest prawie nierozp. Rozpuszcza się natomiast w wodzie zawierającej chlorki metali alkalicznych lub amonu, w NH_4OH i w kwasie solnym, tworząc związki kompleksowe. Roztwory te na powietrzu szybko się utleniają. Roztwory CuCl w amoniaku lub HCl szybko absorbują CO (maksymalnie 1 cząsteczkę CO na 1 atom Cu) i z roztworów takich można wydzielić krystaliczny $[CuCl \cdot CO] \cdot 2H_2O$.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-56/C-80081		GOST 4164-61		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość CuCl min., %	97,0	94,0	97,0	95,0	97,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w kwasie	0,01	0,03	0,01	0,03		0,02
2) siarczany (SO_4)	0,20	0,40	0,01	0,03	0,05	0,02
3) metale alkaliczne (siarczany)	0,15	0,30	0,1	0,2	0,3	0,5
4) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,001	0,003	0,01	0,002
5) arsen (As)	0,001	0,005	0,0001	0,0003	0,0008	0,0001

Otrzymywanie

1) Do roztworu 10 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ w 10 ml wody [1] mieszając wlewa się powoli roztwór 7,6 g Na_2SO_3 w 50 ml wody. Roztwór staje się najpierw ciemnobrunatny, a potem powoli strąca się osad CuCl. Gdy wleje się całkowitą ilość roztworu Na_2SO_3, stale przy tym mieszając, osad CuCl łatwo osiada, a ciecz staje się jasnozielona. Zachodzi reakcja

$$2\,CuCl_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2\,CuCl + Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Ciecz z osadem wlewa się do 1 l wody, do której dodano 1 g Na_2SO_3 i 2 ml stęż. HCl. Dobrze miesza się i ciecz pozostawia, aż CuCl osiądzie, dekantuje ciecz znad osadu, a osad na szklanym sączku szybko przemywa rozc. H_2SO_3. Należy pamiętać o tym, aby ciecz zawsze przykrywała osad na sączku. Następnie osad przemywa się 5 razy 20—25 ml kwasu octowego lod., regulując ssanie tak, aby ciecz ściekała powoli. Gdy pozostaje tylko cienka warstewka kwasu nad osadem, wlewa się nową porcję kwasu. Następnie przemywa się osad 3 razy 30 ml alkoholu bezw., 6 razy 15 ml eteru bezw. postępując, jak przy przemywaniu kwasem. Osad odsącza się jeszcze przez 30 sek, po czym rozłożony równomiernie na szkiełku zegarkowym wstawia na 20—25 min do pieca ogrzanego do temp. 75—100 °C. Przechowuje się w słoiku bez dostępu powietrza. Wydajność 5 g (85—90%).

Zamiast $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ można użyć $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i NaCl (KCl lub NH_4Cl). Na przykład 250 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cz.) i 125 g NaCl (cz.) rozpuszcza się [2] w 900 ml wody. Roztwór ogrzewa się, sączy i do przesączu wlewa przesączony roztwór 240 g Na_2SO_3 w 530 g wody. Postępuje się z osadem, jak wyżej lub wg metody 2.

[1] R. N. Keller i H. D. Wycoff, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 1.
[2] Vanino, t. I, str. 508; Kariakin i Angiełow, str. 355.

Zamiast Na_2SO_3 można użyć SO_2. Do ogrzanego [1] do temp. 60—70 °C roztworu 50 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 24 g NaCl w wodzie wprowadza się gazowy SO_2 dopóty, dopóki strąca się osad CuCl.

2) Do redukcji soli miedziowej można użyć również innych reduktorów, np. metalicznej miedzi [2]: $CuSO_4 + 2\,NaCl + Cu = 2\,CuCl + Na_2SO_4$.

Rozpuszcza się 240 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cz.) i 480 g NaCl (cz.) w 2 l wody w temp. 70 °C i w roztworze tym zawiesza się woreczek z gazy zawierający 240 g świeżo strąconego proszku Cu. Po upływie 10 min ciecz odbarwia się. Roztwór szybko sączy się do butli zawierającej 5 l wody, do której dodano 20 ml stęż. HCl (cz.) Strąca się biały osad. Po upływie 2 godz zlewa się ciecz znad osadu, osad szybko sączy, miesza na sączku z 40 ml 2-proc. HCl (cz.) i znowu odsącza. Czynności te powtarza się do usunięcia jonów SO_4. Następnie osad przemywa się kilka razy alkoholem i suszy w temp. 100 °C, często mieszając. Otrzymuje się 90—95 g preparatu cz. d. a. (wydajność 94—97%).

Oczyszczanie zabarwionych preparatów

Preparaty, które wskutek działania powietrza atmosferycznego stały się zielone, rozciera się w moździerzu z wystarczającą ilością 1 n H_2SO_4 na pastę, którą miesza się z dużą ilością rozc. H_2SO_3, a potem przemywa i suszy, jak podano np. w metodzie 1.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość CuCl. 10 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ rozpuszcza się w wygotowanej i ochłodzonej mieszaninie 50 ml H_2SO_4 i 350 ml wody. 0,4 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml HCl w atmosferze CO_2, którą zachowuje się i w dalszych operacjach. Dodaje się połowę przygotowanej mieszaniny, 2 krople roztworu żelazowego związku kompleksowego o-fenantroliny i miareczkuje 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ do zaniku czerwonobrunatnej barwy. Należy wykonać ślepą próbę z drugą połową mieszaniny i wprowadzić odpowiednią poprawkę do wyniku. 1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7 = 0{,}009899$ g CuCl.

2. Siarczany. 1 g preparatu ogrzewa się z 20 ml wody, 3 ml 5 n HCl i 5 ml 6-proc. H_2O_2 do rozpuszczenia się preparatu. Roztwór chłodzi się, dodaje 20 ml wody i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po godzinie nie powinien powstać ani osad, ani zmętnienie.

3. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w mieszaninie 25 ml 6-proc. H_2O_2 i 15 ml 5 n H_2SO_4, odparowuje prawie do sucha i chłodzi. Pozostałość rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 10 ml 5 n H_2SO_4, 1 kroplę HNO_3 i roztwór poddaje się elektrolizie w ciągu 30 min prądem o natężeniu 2 A. Miedź z katody usuwa się kwasem azotowym, do roztworu zaś dodaje się 1 g mocznika i w dalszym ciągu przeprowadza elektrolizę w ciągu 15 min prądem o natężeniu 1 A. 37 ml roztworu pozostawia się do próby na metale alkaliczne. Do 5,5 ml dodaje się 15 ml wody, 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i 5 ml 7,5 m NH_4SCN. Różowe zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od spowodowanego przez 0,01 mg Fe^{3+} w tych samych warunkach.

4. Metale alkaliczne i inne. 37 ml roztworu po elektrolizie (p. próba 3) odparowuje się do sucha, słabo praży i waży pozostałość. Nie powinno być jej więcej niż 2 mg.

5. Arsen. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml 20-proc. HCl, dodaje kilka kropli roztworu $SnCl_2$ i oddestylowuje 15 ml cieczy. Do destylatu dodaje się 45 ml wody, kilka kropli roztworu $SnCl_2$ i oznacza As (p. badanie czystości Zn). Otrzymana plama nie powinna być ciemniejsza od spowodowanej przez 0,008 mg As.

6. Roztwór. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml HCl i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być przeroczysty i bezbarwny lub bladozielony.

[1]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 467.
[2]) Vanino, t. 1, str. 508; Kariakin i Angiełow, str. 355.

Miedziawy jodek

CuJ

Cuprum jodatum — Иодистая (одноиодистая медь), иодид меди (I) — Cuprous iodide — Kupferjodür, Cuprojodid, Kupfer (I)-jodid

C. cz. 190,44

Własności

Biały lub brunatnawobiały proszek albo regularne kryształy o gęstości 5,62, tt. 605 °C. Ostrożnie ogrzewany CuJ zmienia barwę poprzez ciemnoczerwoną, brunatną w czarną; po ochłodzeniu powraca pierwotne zabarwienie. Pod wpływem silnego światła rozkłada się z wydzieleniem jodu. W wodzie prawie nie rozpuszcza się (0,8 mg w 100 g wody w temp. 18 °C; $I_{CuJ} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ w temp. 25 °C). Rozpuszcza się w roztworach jodków alkalicznych. Nie rozpuszcza się w alkoholu. Istnieje w 3 odmianach (γ — poniżej temp. 402 °C, α — powyżej 440 °C).

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-60/MPCh/N-921		TY OPY 37-59
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość CuJ min., %	99	98	99,5—100,2
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) substancje nierozp. w wodzie królewskiej	0,01	0,02	0,01
2) siarczany (SO_4)	0,2	0,4	0,02
3) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,005
4) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,15	0,3	0,2
5) arsen (As)	0,001	0,005	

Otrzymywanie [1]

Przez działanie np. 50-proc. roztworu KJ (cz.) na roztwór 132 g $CuSO_4 \cdot 5H_2$ w 300 ml wody w obecności niewielkiego nadmiaru H_2SO_3 lub SO_2 strąca się biały osad CuJ, zgodnie z reakcją: $2\,CuSO_4 + 2\,KJ + SO_2 + 2H_2O = 2\,CuJ + 2\,H_2SO_4 + K_2SO_4$. Osad ten przemywa się najpierw wodą zawierającą niewielką ilość SO_2, następnie czystym alkoholem, a w końcu bezw. eterem. Przy przemywaniu należy uważać, aby wilgotny osad nie był wystawiony na działanie powietrza i światła. Odsącza się resztki eteru i usuwa drobne jego ilości, umieszczając preparat w eksykatorze próżniowym. W celu usunięcia śladów H_2O najlepiej jest ogrzać preparat pod próżnią najpierw do temp. 110 °C, a następnie do ok. 400 °C. Zaleca się dodanie do preparatu wysuszonego w temp. 110 °C nieco jodu, który ulotni się w temp. 400 °C.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 348; O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 467.

Miedziawy tlenek

Cu_2O

Cuprum oxydulatum — Закись меди — Cuprous oxide, red copper oxide — Kupferoxydul, Cuprooxyd, Kupfer (I)-oxyd

C. cz. 143,08

Własności

Bezpostaciowy żółty proszek lub ciemnoczerwony krystaliczny proszek albo regularne kryształy o gęstości 6,04 (25 °C), tt. 1235 °C. Na wilgotnym powietrzu lub wilgotny utlenia się do CuO. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się natomiast w amoniaku (tworząc bezbarwny roztwór, szybko przybierający niebieską barwę na powietrzu), w stęż. HCl i nieco w alkaliach. W rozc. HNO_3 i H_2SO_4 rozpuszcza się, tworząc sól miedziową i wydzielając miedź metaliczną.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-60/MPCh/N-907		TY MXII 2166-55[1])		Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość Cu_2O min., %	95,0	90,0	95	90	96,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,1	nie norm.			0,50
2) substancje ochronne					0,50
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,2	0,02	0,02	0,05
4) chlorki (Cl)	0,1	0,1			0,50
5) żelazo (Fe)	0,03	0,2	0,01	0,05	0,02
6) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,30
7) arsen (As)	0,001	nie norm.	0,002	0,002	

Otrzymywanie [1])

1) Najpierw przyrządza się roztwory:
roztwór A — nasycony w temp. 45—60 °C roztwór $CuSO_4$;
roztwór B — 50-proc. roztwór NaOH;
roztwór C — roztwór 200 g cukru w 100 ml gorącej (80—100 °C) wody;
roztwór D — roztwór cukru zinwertowanego. W tym celu rozpuszcza się 100 g cukru w 500 ml wody, ogrzanej do temp. 80 °C i zawierającej 10 g H_2SO_4, i roztwór ten pozostawia na noc w temp. 50—60 °C. Następnego dnia mierzy się jego objętość i oznacza zawartość cukru inwertowanego.

Po przyrządzeniu roztworów wlewa się do dużej parownicy 110 ml roztworu C i 152 ml roztworu B, miesza, następnie w 3 porcjach dodaje 360 ml roztworu A. Po wlaniu każdej porcji ciecz miesza się do rozpuszczenia się osadu. Ciecz podgrzewa się do temp. 70—75 °C i wlewa roztwór D w ilości odpowiadającej 13,2 g cukru inwertowanego. Po upływie 20—30 min dodaje się w takiej samej kolejności takie same ilości roztworów B i A, podgrzewa do temp. 70—75 °C, dodaje tę samą ilość roztworu D i czynności te powtarza się, aż napełni się całą parownicę cieczą. Po upływie 40 min zlewa się ciecz znad osadu Cu_2O, osad zaś miesza się z 10-krotną ilością 0,5-proc. H_2SO_4 i ciecz znowu dekantuje. Osad przemywa się przez dekantację 0,1-proc. H_2SO_4, odsącza i suszy w temp. pokojowej. Otrzymuje się preparat o czystości cz. d. a.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 347.

2) 190 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cz.) rozpuszcza się w 1100 ml ciepłej wody, dodaje roztwór 48 g glikozy w 32 g wody i sączy do otrzymania zupełnie klarownego przesączu. Do przesączu ogrzanego do temp. 32—35 °C szybko wlewa się, mieszając przy tym, roztwór NaOH o temp. pokojowej. Roztwór NaOH przyrządza się następująco: 120 g NaOH (cz.) rozpuszcza się w 480 ml wody o temp. 50—70 °C, po odstaniu się sączy i pozostawia na noc; jeśli roztwór po upływie tego czasu będzie mętny, sączy się ponownie.

Po upływie godziny strącanie Cu_2O powinno dobiec do końca, co można poznać po odbarwieniu się cieczy. Osad przemywa się wodą przez dekantację, odsącza, przemywa gorącą wodą do zaniku jonów SO_4 w przesączu i suszy w temp. pokojowej lub pod próżnią w temp. 40—50 °C. Otrzymany preparat jest bardzo czysty.

Miedziowy azotan

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Cuprum nitricum cryst. — Азотнокислая медь, нитрат меди (II) — Copper albo cupric nitrate — Kupfernitrat, Cuprinitrat, salpetersaures Kupfer, Kupfer (II)-nitrat

C. cz. 241,60

Własności

Ciemnoniebieskie, rombowe, higroskopijne kryształy o gęstości 2,047 (3,9 °C), topniejące w temp. 114,5 °C. Ogrzane powyżej temp. 170 °C rozkładają się, tworząc najpierw sól zasadową, a następnie przechodzą w CuO. W wodzie i w alkoholu bardzo dobrze rozpuszczalne [1].

U w a g a: *bibuła zwilżona alkoholowym roztworem tej soli, wysychając zapala się!*

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-889		GOST 4163-48			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	LAB
Zawartość głównego składnika min., %	99	99	99,5	99	99	96	99,5
pH 5-proc. roztworu						⩾ 2,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,001	0,002	0,005	0,001	0,003
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,05	0,005	0,01
4) żelazo (Fe)	0,005	0,02	0,001	0,005	0,02	0,01	0,01
5) ołów (Pb)							0,003
6) metale alkaliczne (siarczany)[2]	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2	0,2	0,1
7) bar (Ba)						0,01	
8) arsen (As)						0,0004	

[1] Poradnik, str. 190.

[2] Albo metale niestrącalne przez H_2S (Merck).

Otrzymywanie [1]

Do porcelanowej parownicy wlewa się 220 ml wody i 220 ml HNO_3 (1,4), a następnie w porcjach po 10 g dodaje się 55 g miedzi w postaci drutu lub małych skrawków, uprzednio wymytych benzyną i amoniakiem. Gdy ustanie burzliwa reakcja, ogrzewa się roztwór do temp. 60 °C w celu usunięcia tlenków azotu, dodaje 110 ml wody, miesza, sączy i przesącz odparowuje w temp. 60—70 °C do początku krystalizacji. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy odsącza się, przemywa bardzo małą ilością zimnej wody, wyciska bibułą i suszy w eksykatorze. Otrzymuje się 150—170 g preparatu o czystości cz. d. a. Z ługu pokrystalicznego można wydzielić jeszcze znaczną ilość kryształów.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 2 g octanu sodowego, 2 ml 5 n CH_3COOH; 3 g KJ i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika, aż pozostanie jedynie słabo niebieskie zabarwienie. Następnie dodaje się 2 g KSCN i miareczkuje w dalszym ciągu do zaniku śladu niebieskiego zabarwienia. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}02416$ g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

2. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna się pojawić.

3. Siarczany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 6 godz nie powinno się zaobserwować ani zmętnienia, ani osadu.

4. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 10 ml 5 n H_2SO_4 i roztwór poddaje elektrolizie w ciągu 30 min prądem o natężeniu 2 A. Usuwa się miedź z katody kwasem azotowym, do roztworu zaś dodaje się 1 g mocznika i przeprowadza elektrolizę w dalszym ciągu przez 15 min prądem o natężeniu 1 A. 85 ml roztworu pozostawia się do badania na zawartość metali alkalicznych. Do 6 ml dodaje się 14 ml wody, 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i 5 ml 7,5 m NH_4SCN. Różowe zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości 0,01 mg Fe^{3+} i te same ilości innych odczynników.

5. Bar. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 0,5 ml 5 n H_2SO_4. Po upływie godziny nie powinno być ani osadu, ani zmętnienia.

6. Metale alkaliczne i inne. 85 ml roztworu po elektrolizie (p. próba 4) odparowuje się do sucha, lekko prąży i waży. Pozostałości nie powinno być więcej niż 3 mg.

7. Arsen. 2,5 g preparatu ogrzewa się z 3 ml H_2SO_4 w porcelanowej parownicy do pojawienia się dymów H_2SO_4, chłodzi, dodaje 5 ml wody i ponownie ogrzewa do pojawienia się dymów. Chłodzi się, pozostałość rozpuszcza w 20 ml 20-proc. HCl, dodaje odpowiednią ilość roztworu $SnCl_2$ do odbarwienia się roztworu i oddestylowuje 15 ml cieczy. Do destylatu dodaje się kilka kropli roztworu Br_2 w KBr, usuwa nadmiar bromu kilku kroplami roztworu $SnCl_2$, dodaje 45 ml wody i wprowadza do aparatu do oznaczania As (str. 244). Plama na bibule nie powinna być ciemniejsza od spowodowanej przez 0,1 mg As.

8. Roztwór. Roztwór zawierający 25 g preparatu w 250 ml powinien być klarowny i barwy niebieskiej.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 342.

Miedziowy bromek

$CuBr_2$

Cuprum bibromatum — Бромная (двубромистая) медь, бромид меди (II) — Cupric bromide — Kupferbromid, Cupribromid, Kupfer (II)-bromid

C. cz. 223,36

Własności

Prawie czarne, podobne do jodu, jednoskośne, łatwo rozpływające się kryształy o gęstości 4,71. Topią się w temp. 498 °C, rozkładając się na CuBr i Br_2. Częściowy rozkład zachodzi już podczas odparowywania roztworów wodnych w temp. wrzenia. $CuBr_2$ rozpuszcza się dobrze w wodzie: w 100 g wody rozpuszcza się 107,5 g w temp. 0 °C, a 131,5 g w temp. 50 °C. Rozpuszcza się także w alkoholu, acetonie, pirydynie; nie rozpuszcza się w benzenie. Z roztworów wodnych można otrzymać kryształy $CuBr_2 \cdot 2H_2O$ albo $CuBr_2 \cdot 4H_2O$ w zależności od temp. krystalizacji.

Wymagania techniczne

Gatunek	TV MXП 85-48 Cz.	Baker An. reag.	Rosin
Zawartość $CuBr_2$ min., %		98,0	98,5—100,5
pH 5-proc. roztworu		3,0—4.5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp.	wg przep.[1])	0,010	0,010
2) chlorki (Cl)		0,30	0,20
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,010	0,015
4) żelazo (Fe)	0,05	0,005	0,01
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (SO_4)		0,20	0,20

Otrzymywanie [2])

1) CuO (cz.) rozpuszcza się w kwasie bromowodorowym (cz.) zawierającym 33 g HBr. Roztwór sączy się, stęża i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem nad H_2SO_4 przez kilka dni. W celu przyspieszenia procesu parowania można preparat codziennie rozcierać [3]).

2) 100 g miedzi w postaci proszku wsypuje się do wody i mieszając stopniowo wlewa 275 g bromu (cz.), aż pozostanie tylko niewiele miedzi. Roztwór chłodzi się, sączy przez watę i odparowuje, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydzielone kryształy odsącza się i przenosi do słoja z doszlifowanym korkiem.

Badanie czystości (wg Rosina)

1 Zawartość $CuBr_2$. 0,7 g preparatu rozpuszcza się w 75 ml wody w kolbie z doszlifowanym korkiem. Dodaje się 2 ml CH_3COOH lod. i 3 g KJ. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$, dodając skrobi przy końcu miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,02234 g $CuBr_2$.

[1]) 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody zawierającej 1 ml HCl (1,12). Preparat powinien rozpuścić się bez pozostawienia osadu.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 345.

[3]) Vanino, t. I, str. 511.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody i 1 ml HCl. Roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej przez 10 min, sączy, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg. Przesącz zachowuje się do próby 3.

3. Siarczany. Przesącz z próby 2 ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Sączy się, osad przemywa wodą i praży. Osadu może być najwyżej 3,7 mg.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 0,25 g preparatu w 120 ml wody, dodaje 3 g $(NH_4)_2S_2O_8$ i 10 ml HNO_3. Roztwór ogrzewa się przez 3 godz na łaźni wodnej, mieszając co pewien czas, po czym chłodzi i rozcieńcza do 250 ml (roztwór A). Do 50 ml roztworu A dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, ogrzewa do wrzenia, sączy, aż przesącz będzie klarowny, i używa jako roztworu kontrolnego. Do następnych 50 ml roztworu A dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze kontrolnym, do którego dodano 0,1 mg Cl^-.

5. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 1 ml H_2SO_4, roztwór ogrzewa do temp. 70 °C i strąca miedź siarkowodorem. Gdy osad opadnie, dekantuje się klarowną ciecz przez sączek. 50 ml przesączu odparowuje się do sucha i praży. Osadu może być najwyżej 2 mg. Zachowuje się do próby 6.

6. Żelazo. Do osadu z próby 5 dodaje się 2 ml HCl, 2 ml H_2O, 0,5 ml HNO_3 i powoli odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Dodaje się 1 ml HCl i 10 ml gorącej wody i rozcieńcza do 50 ml (roztwór R). Do 5 ml roztworu R dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości 0,01 mg Fe^{3+}.

Miedziowy chlorek

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ $CuCl_2$

Cuprum bichloratum — Хлорная (двухлористая) медь, хлорид меди (II) — Cupric chloride, cooper bi-(lub di-) chloride — Kupferchlorid, Cuprichlorid, Kupfer (II)-chlorid

C. cz. 170,48 C. cz. 134,45

Własności

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ są to zielone kryształy rombowe o gęstości 2,39, łatwo rozpływające się w wilgotnym powietrzu, a wietrzejące w suchym. W wodzie rozpuszczają się bardzo dobrze: w 100 g wody rozpuszcza się [1] 110,4 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ w temp. 0 °C. Rozpuszcza się także w alkoholu metylowym, etylowym i propylowym, eterze, słabo w acetonie.

Gęstość roztwór wodnych [2] w zależności od stężenia podano poniżej:

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
1	1,007	8	1,075	16	1,159	22	1,230
2	1,017	10	1,096	18	1,182	24	1,253
4	1,036	12	1,116	20	1,205	26	1,278
6	1,056	14	1,138				

[1]) P. też Poradnik, str. 190.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 356.

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ w temp. 110 °C przechodzi w bezw. $CuCl_2$, żółtobrunatną masę, higroskopijną o gęstości 3,054 (20 °C), topniejącą w temp. 498 °C, rozpuszczalną w wodzie i alkoholu. W acetonie rozpuszcza się, tworząc ciemnozielony roztwór, a w dużym rozcieńczeniu — żółty.

Wymagania techniczne dla wodzianu

	PN-57/C-80088		GOST 4167-61		B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ min., %	99,0	98,0	98,5	98,5	98	
pH 5-proc. roztworu					⩾3,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,01	0,02		0,01
2) substancje nierozp. w alkoholu	wg przep.[1]	nie norm.				wg przep.
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,003	0,01	0,01	0,005
4) azot całkowity (N)	0,004	0,01				0,004
5) metale alkaliczne (siarczany)	0,05	0,2	0,05	0,2	0,1	0,1
6) żelazo (Fe)	0,0004	0,01	0,002	0,005	0,02	0,0004
7) arsen (As)	0,0002	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,0002	0,0002
8) bar (Ba)					0,01	
9) substancje utleniane przez $KMnO_4$ (O)					0,008	

Otrzymywanie

a. Uwodnionego $CuCl_2$

1) Do porcelanowej parownicy[2] wlewa się 135 ml wody, 140 ml HCl (1,19; cz.) i 43 ml NHO_3 (1,4; cz.), a następnie dodaje 50 g Cu w postaci małych kawałków drutu. Reakcja przebiega początkowo burzliwie

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 + 6\,HCl = 3\,CuCl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O,$$

pod koniec trzeba jednak podgrzewać. Roztwór sączy się, odparowuje do 1/3 objętości i chłodzi. Kryształy odsącza się, rozpuszcza w wodzie i roztwór ponownie odparowuje do początku krystalizacji. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, przemywa alkoholem i suszy w cienkiej warstwie w temp. 30 °C. Gdy kryształy zmienią barwę z zielonej w niebieskozieloną podwyższa się temperaturę do 50 °C. Zbyt długie jednak suszenie może spowodować odwodnienie preparatu (zbrunatnienie). Otrzymuje się preparat o czystości cz.d.a.

2) 1 cz. CuO lub 1,4 cz. zasadowego węglanu miedziowego ogrzewa się z 4 cz. 25-proc. HCl. Otrzymany roztwór sączy się i przesącz odparowuje na łaźni wodnej do początku krystalizacji. Wydzielone kryształy po ochłodzeniu przekrystalizowuje się z wrzącego alkoholu, do którego dodano kilka kropli HCl i suszy.

b. Bezwodnego $CuCl_2$

Sól krystaliczną przekrystalizowuje[3] się z rozc. HCl w celu usunięcia resztek soli zasadowej, po czym ogrzewa w strumieniu suchego HCl w temp.

[1]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody i dodaje 20 ml alkoholu. Roztwór nie powinien zmętnieć.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 356; Vanino, t. I, str. 509.

[3]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, str. 468.

140—150 °C do stałego ciężaru. Otrzymany preparat umieszcza się w eksykatorze najpierw nad H_2SO_4, potem nad NaOH w celu usunięcia resztek zaadsorbowanego HCl.

Badanie czystości $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy do stałego ciężaru w temp. 105 °C. Może go być maks. 1 mg.

2. Substancje nierozp. w alkoholu. Roztwór 5 g preparatu w 5 ml wody nie powinien zmętnieć po dodaniu 20 ml alkoholu.

3. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 80 ml wody, zagotowuje i mieszając kroplami dodaje gorącego NaOH (1,3), aż czerwony papierek lakmusowy będzie wyraźnie niebieski, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. 50 ml przesączu zobojętnia się HCl, stęża do 15 ml, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Roztwór kontrolny: 1 ml NaOH zobojętnia się HCl, dodaje $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}, rozcieńcza do 15 ml i dodaje 0,2 ml HCl i 2,5 ml $BaCl_2$. Zmętnienie próby kontrolnej powinno być większe niż w próbie właściwej.

4. Azot całkowity. 1 g preparatu rozpuszcza się w 140 ml wody, dodaje 10 ml NaOH (1,3; wolny od N) i 1 g stopu Devardy; pozostawia na 1 godz (w aparacie destylacyjnym) i oddestylowuje ok. 75 ml cieczy do odbieralnika z 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4. Do 25 ml destylatu rozcieńczonego do 100 ml dodaje się 25 ml wody, 2 ml NaOH (1,3) i 1 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo, lecz z $1{,}76 \cdot 10^{-4}$ g NO_3^- zamiast preparatu.

5. Substancje nie strącane przez H_2S (metale alkaliczne). 4 g preparatu rozpuszcza się w 130 ml wody, dodaje 5 ml 16-proc. H_2SO_4, ogrzewa do temperatury ok. 70 °C i przepuszcza H_2S, aż Cu strąci się całkowicie. Chłodzi się, rozcieńcza do 150 ml, sączy, 75 ml przesączu odparowuje na łaźni wodnej, potem na piaskowej i praży do stałego ciężaru. Osadu może być maks. 2 mg.

6. Żelazo. Osad z próby 5 rozpuszcza się w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 8 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 10 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $8 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

7. Arsen. W aparacie Marsha wywiązuje się H_2 przez działanie 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn i stopniowo wlewa roztwór 5 g preparatu w 50 ml wody. Po upływie 1 godz nalot As w rurce redukcyjnej powinien być słabszy niż w próbie tak samo wykonanej z $1 \cdot 10^{-5}$ g As zamiast preparatu.

Miedziowy octan

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

Cuprum aceticum neutr. — Уксуснокислая медь, ацетат меди (II) — Copper lub cupric acetate — Kupfer(II)-acetat, Cupriacetat

C. cz. 199,65

Własności

Ciemnoniebieskozielone, jednoskośne kryształy lub proszek o gęstości 1,882 (20 °C) i zapachu kw. octowego, nieco wietrzejący na suchym powietrzu, topniejący w temp. 115 °C, a rozkładający się w temp. 240 °C. Ogrzewany pod próżnią w temp. 100—155 °C przechodzi w sól bezw.

Miedziowy octan

1 g preparatu rozpuszcza się w 14 ml zimnej, a w 5 ml wrzącej wody, w 25 ml alkoholu, 10 ml gliceryny (tworząc roztwór nasycony). W roztworach wodnych, ogrzanych do wrzenia, przechodzi w sól zasadową (przybliżony wzór: $Cu(CH_3COO)_2 \cdot CuO \cdot 6H_2O$).

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-867		GOST 5852-51		B. D. H.	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	97,0			99	99,0
pH 5-proc. roztworu					5,0—5,5	5,0—6,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,02	0,05		0,010
2) substancje nierozp. w HN_4OH	0,01	0,02				
3) chlorki (Cl)	0,001	0,003	0,003	0,005	0,001	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,005
5) azot całkowity (N)	0,028	0,056				
6) żelazo (Fe)	0,005	0,02	0,005	0,010	0,01	0,002
7) ołów (Pb)			0,002	0,005		0,005[1]
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,20 (SO_4)

Otrzymywanie

1) Do $Cu(OH)_2$ dodaje się[2] 8—10-proc. CH_3COOH do rozpuszczenia osadu. Roztwór odparowuje się i otrzymane kryształy suszy w temp. pokojowej lub w temp. 40—50 °C na powietrzu lub w eksykatorze.

2) Zamiast $Cu(OH)_2$ można użyć zasadowego węglanu miedziowego[3]. Do przesączonego i ogrzanego do temp. 60 °C roztworu 50 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cz.) w 500 ml wody wlewa się, mieszając przy tym, roztwór 57 g krystalicznego Na_2CO_3 (cz.) w 240 ml wody. Osad odsącza się i przemywa przez dekantację 10—15 razy gorącą wodą (po 300 ml) do usunięcia jonów SO_4. Osad skłóca się z 300 ml wody, dodaje 2 ml NH_4OH (0,91) i ciecz dekantuje. Czynności te powtarza się jeszcze 3 razy z wodą zawierającą NH_4OH i 3 razy z czystą wodą. Następnie do 180 ml wody ogrzanej do temp. 60 °C wlewa się 22 ml CH_3COOH lod. (cz.) i stopniowo dodaje przemyty osad zasadowego węglanu miedziowego. Roztwór sączy się, przesącz odparowuje do 1/3 obj. i chłodzi. Wydzielone kryształy natychmiast odsącza się, przemywa 2 ml wody i suszy w temp. pokojowej. Z ługu pokrystalicznego po dodaniu 5 ml 25-proc. CH_3COOH i odparowaniu można otrzymać jeszcze pewną ilość preparatu. Otrzymuje się 32—35 g preparatu o czystości cz. d. a.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,8 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, zakwasza 5 n CH_3COOH, dodaje 3 g KJ i wydzielony jod miareczkuje, jak na str. 449. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,019965 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$.

[1]) Inne metale z grupy $(NH_4)_2S$ prócz Fe (jako Ni).
[2]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 472.
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 353; Supniewski, str. 693.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie zawierającej 5 ml 5 n kw. octowego, ogrzewając w razie potrzeby, i rozcieńcza roztwór do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i niebieski.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna się pojawić.

4. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno się zaobserwować ani zmętnienia, ani osadu.

5. Żelazo. Do 2 g preparatu dodaje się 3 ml HNO_3 i 3 ml H_2SO_4, odparowuje do sucha, dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml H_2SO_4, ogrzewa do pojawienia się dymów i chłodzi. Pozostałość rozpuszcza się w 100 ml wody i postępuje dalej, jak podano w opisie badania czystości $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (zaczynając od słów „dodaje 10 ml 5 n H_2SO_4 i roztwór poddaje elektrolizie.....").

6. Metale alkaliczne i inne. 85 ml roztworu po elektrolizie (p. próba 5) odparowuje się do sucha, słabo praży i waży pozostałość. Nie powinno jej być więcej niż 1,5 mg.

Miedziowy siarczan

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $CuSO_4$

Cuprum sulfuricum (cryst. i anhydr.) — Сернокислая (окисная) медь, сульфат меди (II), медный купорос — Copper a. cupric sulphate (sulfate) — Kupfersulfat, Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol

C. cz. 249,68 C. cz. 159,60

Własności

Niebieskie, przeświecające, duże, trójskośne kryształy lub jasnoniebieski proszek. Na suchym powietrzu powoli wietrzeje. Ogrzany traci stopniowo wodę krystalizacyjną (1, 3 i 4 cząsteczki). Ostatnią cząsteczkę wody traci w temperaturze ok. 220 °C. Powyżej temp. 650 °C zaczyna się rozkładać na CuO i SO_3. Gęstość krystalicznego $CuSO_4$ wynosi 2,28, bezw. — 3,60. Bezw. $CuSO_4$ jest barwy białej (barwa szara wskazuje na zbyt silne ogrzanie $CuSO_4$) i chciwie chłonie wilgoć (stąd zastosowanie do usuwania resztek wilgoci np. z bezw. alkoholu).

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rozpuszcza się dobrze w wodzie [1]. Roztwory wodne mają odczyn kwaśny. Ich gęstość w zależności od stężenia wynosi [2]:

% wag. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5	10	15	20	25	30
d^{15}	1,0319	1,0649	1,0993	1,1345	1,1738	1,2146

Krystaliczny $CuSO_4$ rozpuszcza się dobrze w glicerynie, mało — w alkoholu (1 g w 100 g alkoholu w temp. 3 °C), a dobrze — w alkoholu metylowym (15,6 g w 100 g alkoholu w temp. 3 °C). Rozpuszczalność w wodzie zmniejsza się ze wzrostem zawartości H_2SO_4 lub $(NH_4)_2SO_4$.

[1]) Poradnik, str. 190.
[2]) Wg Gerlacha, p. Vanino, t. I, str. 515.

Wymagania techniczne

	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$								bezw. $CuSO_4$			
	PN-58/C-80257		GOST 4165-48			B. D. H.	E. Merck	Rosin	ZN-54/MPCh/ 05-204	TWT/POCh/ Wyr/46/62	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal		Cz. [1]	Cz. d. a.	An. reag	
Zawartość głównego składnika min., %	99—101	98,5—101	99	99	98	99			98	98	99,0	97
pH 5-proc. roztworu						⩾3,8						
Największa ilość zanieczyszczeń, %:												
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,005	0,005	0,02	0,02	0,010	0,020
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,001	0,002	0,005	0,001	0,0005	0,001		0,004	0,002	0,002
3) azot całkowity (N)	0,004						0,004	0,001		0,02		
4) żelazo (Fe)	0,01	0,02	0,001	0,01	0,03	0,02	0,005	0,003	0,04	0,02	0,004	0,010
5) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2	0,1	0,1	0,10	0,3	0,15	0,15	0,20
6) inne metale (Ni)	0,002						0,002	0,005		0,005	0,10	
7) arsen (As)						0,0008						

[1]) Identyczne są wymagania wg GOST 897-41.

Otrzymywanie

1) Chemicznie czysty $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Do 200 g elektrolitycznej miedzi [1] w postaci drutu lub wiórów wlewa się 125 ml H_2SO_4 (1,84; cz. d. a.). Mieszaninę ogrzewa się do temp. 70—80 °C i ostrożnie, gdyż ciecz pryska, wlewa 40 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a.) porcjami po 4—5 ml. Gdyby w czasie tej czynności zaczęły się wydzielać kryształy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, dodaje się wody (do 100 ml). Gdy reakcja przebiegnie do końca, zlewa się ciecz znad nieprzereagowanej miedzi, odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi. Następnego dnia odsącza się kryształy i przemywa małą ilością wody. Otrzymane kryształy rozpuszcza się w gorącej wodzie (3 ml na każde 2 g soli), sączy, odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi. Aby otrzymać preparat ch. cz. trzeba sól przekrystalizować jeszcze 2—3 razy.

Gdy preparat zawiera Fe $<0{,}0005\%$ i metali alkalicznych $\leqslant 0{,}02\%$, w ZSRR nosi nazwę „chemicznie czysty z gwarancją".

Do pozostałej Cu można dodać nową porcję 200 g Cu i rozpuszczać w 110 ml H_2SO_4 i 40 ml HNO_3, postępując jak wyżej.

W celu otrzymania preparatu w postaci krystalicznego proszku wlewa się, mieszając przy tym, nasycony, gorący roztwór czystej soli do 3—4-krotnej objętości alkoholu. Po odsączeniu osadu suszy się go na powietrzu.

2) Oczyszczanie preparatu technicznego [1]. Do gorącego roztworu 200 g techn. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 1 l wody wlewa się 5 ml 3-proc. H_2O_2 i 10 ml 20-proc. NaOH. Roztwór zagotowuje się, sączy (w osadzie pozostaje Fe), odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi. Otrzymane kryształy przekrystalizowuje się jeszcze 2 razy.

3) Sól bezwodna. W celu otrzymania bezw. soli ogrzewa się krystaliczną sól na łaźni piaskowej najwyżej do temp. 220 °C, stale przy tym mieszając. Otrzymany biały proszek należy przechowywać w suchym i szczelnie zamkniętym naczyniu.

Badanie czystości (wg Rosina)

a. Preparat krystaliczny

1. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody i 5 ml H_2SO_4. Sączy się przez zważony tygiel do sączenia, osad dobrze przemywa ciepłą wodą, suszy w temp. 105 °C i waży. Osadu nie powinno być więcej niż 1 mg.

2. Chlorki. Do roztworu 2 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i roztwór dzieli na 2 równe części. Do jednej z nich dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, ogrzewa do wrzenia, pozostawia na 10 min w spokoju, chłodzi, sączy, aż otrzyma się klarowny przesącz i używa go jako roztworu kontrolnego. Do drugiej części dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Ewentualne zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze kontrolnym, do którego dodano 0,01 mg Cl^-.

3. Związki azotu. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 g stopu Devardy, 30 ml 10-proc. NaOH i roztwór przechowuje przez 2 godz zabezpieczony przed utratą lub absorpcją NH_3. Następnie oddestylowuje się ok. 40 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 1 kroplę rozc. HCl. Destylat rozcieńcza się do 50 ml, dodaje 1 ml 10-proc. NaOH (wolnego od N) i 2 ml odczynnika Nesslera. Powstałe zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego 0,02 mg N (0,08 mg NH_4Cl), z którym postępowano w ten sam sposób.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 352.

4. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Do roztworu 3 g preparatu w 120 ml wody dodaje się 2 ml HCl, ogrzewa do temp. 70 °C i strąca Cu gazowym H_2S. Rozcieńcza się do 150 ml i po opadnięciu osadu sączy. 100 ml przesączu odparowuje się do sucha i praży. Osadu może być najwyżej 2,0 mg. Zachowuje się do następnej próby.

5. Żelazo. Osad z poprzedniej próby rozpuszcza się w 2 ml HCl, 2 ml wody i 5 kroplach HNO_3; powoli odparowuje na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 1 ml HCl i 10 ml wody, sączy (jeśli zachodzi potrzeba) i rozcieńcza do 50 ml (roztwór S).

Do 10 ml roztworu S dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,012 mg Fe^{3+}.

6. Inne metale. Do 25 ml roztworu S (próba 5) dodaje się z małym nadmiarem NH_4OH, gotuje przez 1 min, sączy i przemywa osad 15 ml gorącej wody. Przesącz chłodzi się i rozcieńcza do 50 ml, 20 ml roztworu zobojętnia się (papierek lakmusowy) 10-proc. HCl, dodaje 5 kropli 10-proc. NH_4OH, a następnie 2 ml wody siarkowodorowej. Roztwór nie powinien być ciemniejszy od roztworu zawierającego 0,02 mg Ni^{2+} w 25 ml wody, do którego dodano 5 kropli 10-proc. NH_4OH i 2 ml wody siarkowodorowej.

b. Preparat bezwodny

1. Zawartość $CuSO_4$. Oznaczenie przy użyciu 0,5 g preparatu wykonuje się jak w przypadku $CuBr_2$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}01596$ g $CuSO_4$.

2. Substancje nierozp. Z 5 g preparatu postępuje się, jak w A. 1. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

3. Chlorki. Próbę wykonuje się, jak w A. 2 z tym, że do roztworu kontrolnego dodaje się 0,02 mg Cl^-.

4. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 2 g preparatu rozpuszcza się w 150 ml wody, dodaje 1 ml H_2SO_4, ogrzewa do temp. ok. 70 °C i strąca miedź gazowym H_2S, a gdy osad opadnie, sączy się, 75 ml przesączu odparowuje do sucha i praży. Pozostałości powinno być najwyżej 2,0 mg. Zachowuje się do następnej próby.

5. Żelazo. Osad z poprzedniej próby odparowuje się do sucha z 2 ml HCl, 2 ml wody i 0,5 ml HNO_3. Pozostałość rozpuszcza się w 1 ml HCl i 10 ml ciepłej wody i rozcieńcza do 100 ml. Do 20 ml tego roztworu dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia ślepej próby, do której dodano 0,02 mg Fe^{3+}.

Miedziowy siarczan, amoniakat

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$$

(Siarczan czteroamomiedziowy lub czteroammino-miedziowy)

Cuprum sulfuricum ammoniatum — Сульфат тетраммин — меди (II) — Cuprammonium sulphate (sulfate), cupric sulphate ammoniated — Tetrammincuprisulfat, Tetramminkupfer(II)-sulfat

C. cz. 245,74

Własności

Ciemnoniebieskie, rombowe kryształy o gęstości 1,81 (20 °C). Na powietrzu wietrzeją, tracąc cząsteczki NH_3. Ogrzewane do temp. 120 °C tracą wodę kry-

stalizacyjną i 2 cząsteczki NH_3, a do temp. 260 °C — resztę NH_3. W wodzie dobrze się rozpuszczają (18,5 g w 100 g wody w temp. 21,5 °C), w alkoholu natomiast są prawie nierozp.

Otrzymywanie

1) 50 g drobno sproszkowanego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rozpuszcza się[1] w mieszaninie 75 ml stęż. NH_4OH i 50 ml wody. Do przesączonego roztworu powoli wlewa się 75 ml alkoholu i roztwór umieszcza na kilka godzin w zimnym miejscu. Wydzielone kryształy przemywa się na szklanym sączku najpierw mieszaniną alkoholu i stęż. NH_4OH (1 : 1), a następnie alkoholem i eterem, po czym odsącza do sucha.

Duże kryształy otrzymuje się na granicy roztworu amoniakalnego i warstwy alkoholowej.

2) Przez dobrze chłodzony[2] roztwór $CuSO_4$ przepuszcza się silny strumień gazowego NH_3, przy czym prawie ilościowo strąca się związek kompleksowy $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$.

Badanie czystości (wg L. Vanina)

Dobrą jakość preparatu poznaje się po jego wyglądzie zewnętrznym i jego zdolności do całkowitego rozpuszczania się w wodzie. Po bardzo słabym prażeniu ubytek masy powinien wynieść 35%.

Miedziowy tlenek

CuO

Cuprum oxydatum — Окись меди — Copper oxice black, cupric oxyde — Cuprioxyd, Kupferoxyd, Kupfer(II)-oxyd

C. cz. 79,54

Własności

Handlowy CuO ma postać brunatnoczarnego proszku, granulek lub krótkich, cienkich kawałków drutu. Gęstość 6,4. Jest nieco higroskopijny. Silnie ogrzany rozkłada się na Cu_2O (w temp. ok. 1000 °C). CuO w postaci drutu zawiera czasem rdzeń z metalicznej miedzi i Cu_2O.

CuO nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w rozc. kwasach, roztworach cyjanków alkalicznych i węglanu amonowego, nieco w amoniaku, zwłaszcza w obecności NH_4Cl. Ogrzewany w obecności H_2, CO lub par niektórych substancji org. redukuje się do Cu.

[1]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 470.
[2]) Vanino, t. I, str. 516.

Wymagania techniczne

	PN-59/C-80090	ZN-53/MPCh/BP-22		ZN-60/MPCh/N-895	GOST 4468-48[1]	GOST 4469-48	B.D.H.	Rosin	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz. d. a.	Cz. d. a.	AnalaR		
Postać	proszek lub granulki			drut	granulki	proszek	proszek	proszek	drut
Zawartość CuO min., %							97,5	98	~75
Największa ilość zanieczyszczeń, %:									
1) substancje nierozp. w HCl	0,02	0,02	0,06	—		0,02	0,02	0,020	
2) substancje rozp. w H_2O	0,03	0,1	0,15	0,04	0,05	0,1	0,05		
3) wolne alkalia	wg przep.[2]	wg przep.		wg przep.		wg przep.[3]		wg przep.	
4) chlorki (Cl)	0,003	0,003	0,003	0,005	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005
5) siarka całkowita (SO_4)	0,02	0,05	0,05	0,01	0,05	0,05	0,03	0,020	0,010
6) azot całkowity (N)	0,002	0,002	0,02	0,002	0,002	0,002	0,005	0,002	0,002
7) substancje org. (C)	0,01	0,02	0,02	0,002	0,02	0,02		0,01	0,002
8) substancje niestrącalne H_2S	0,20	0,25	0,25	0,3	0,25	0,25	0,5	0,25	
9) tlenek miedziawy (Cu_2O)							0,07		
10) żelazo (Fe)							0,1	0,10	
11) arsen (As)							0,0025		

[1]) Identyczne są wymagania wg ТУ МХП 3002-51 dla drutu.

[2]) 5 g preparatu i 40 ml wody ogrzewa się, często wstrząsając, w ciągu 30 min na łaźni wodnej. Roztwór chłodzi się i sączy. Do przesączu dodaje się 2 krople fenoloftaleiny. Przesącz nie powinien się zabarwić na czerwono.

[3]) 3 g preparatu i 30 ml wody gotuje się w ciągu 10 min. Ciecz chłodzi się, rozcieńcza do pierwotnej objętości, miesza, sączy. Przesącz po dodaniu 2 kropli fenoloftaleiny nie powinien zabarwić się na czerwono, ale jeśli się zabarwi, zabarwienie powinno zniknąć po dodaniu 1 kropli 0,1 n H_2SO_4.

Otrzymywanie

1) Proszek CuO. Do przesączonego [1] i gorącego (80—90 °C) roztworu 34,5 g NaOH (cz.) w 600 ml wody wlewa się (*a nie odwrotnie!*) gorący roztwór 100 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cz.) w 400 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się przez 10—15 min do temp. 90 °C, zlewa ciecz znad osadu i osad przemywa 2 razy przez dekantację, odsącza, zmywa z sączka wodą i przemywa przez dekantację, aż do ujemnej reakcji na SO_4^{2-} (próbka cieczy nie powinna zmętnieć w ciągu 2 godz po dodaniu roztworu $BaCl_2$). Po zdekantowaniu wody wlewa się do osadu 40 ml NH_4OH (0,91; cz. d. a.) i pozostawia na 1,5—2 godz, często mieszając. Po rozcieńczeniu wodą dekantuje się, ponownie przemywa najpierw amoniakiem, a następnie 5—6 razy wodą do usunięcia jonów SO_4 z osadu (woda z przemywania nie powinna zmętnieć po dodaniu roztworu $BaCl_2$ nawet po upływie 24 godz). W końcu osad CuO odsącza się, suszy w temp. 200—300 °C i rozciera.

Zamiast NaOH można użyć NH_4OH. Wtedy jednak do przesączonego roztworu 100 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 800 ml wody wlewa się 60—65 ml NH_4OH (0,91), aż osad będzie jasnoniebieski. Osad $Cu(OH)_2$ przemywa się jak wyżej, najpierw wodą możliwie dokładnie, a potem amoniakiem. Przemyty osad suszy się w temp. 200 °C i otrzymuje się CuO. W obu przypadkach otrzymuje się preparat cz. d. a.

2) Z techn. $CuSO_4$. 500 g techn. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rozpuszcza się [2] w 2 l wody, dodaje 2,5 ml 30-proc. H_2O_2 i 5 g CuO, gotuje i sączy. Osad zawiera $Fe(OH)_3$. Do gorącego przesączu wlewa się klarowny roztwór 180 g NaOH w 900 ml wody, ogrzewa przez 20—25 min do temp. 80—90 °C, zlewa ciecz znad osadu, osad przemywa i suszy jak w metodzie 1.

3) Granulowany CuO. Otrzymuje się [2] go w ten sposób, że wilgotną masę $Cu(OH)_2$ rozpościera się na arkuszu blachy miedzianej, posiadającej wgłębienia, i suszy w temp. 100—150 °C, a otrzymane granulki praży na glinianych talerzach w piecu elektrycznym w temp. 920—950 °C w ciągu 2 godz. Jeśli $Cu(OH)_2$ przygotowano wg przepisu 1 lub 2, preparat będzie cz. d. a.

4) Aktywny CuO i łatwo rozp. w kwasach [2] otrzymuje się z wilgotnego $Cu(OH)_2$, susząc go w ciągu 6 godz w temp. 110—120 °C. Przechowuje się w szczelnie zamkniętych słoikach.

5) CuO można otrzymać również inaczej [2]. Do gorącego roztworu 400 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 2 l wody dodaje się 25 ml 10-proc. H_2SO_4 i 100 g Fe w postaci kawałków blachy lub 150 g granulowanego Zn. Mieszaninę miesza się, a gdy strąci się Cu całkowicie, ciecz zlewa się i osad 2 razy przemywa przez dekantację 10-proc. H_2SO_4 (w celu rozpuszczenia Fe względnie Zn), po czym odsącza i przemywa gorącą wodą do usunięcia jonów SO_4. Wilgotny osad Cu praży się przez 2—3 godz w piecu elektrycznym w temp. 700—800 °C, co jakiś czas mieszając. Po ochłodzeniu rozciera się grudki w moździerzu porcelanowym, przesiewa przez sito o średnicy oczek 1 mm i znowu praży przez 1 godz. Otrzymuje się 120 g CuO cz. d. a.

6) CuO metodą suchą [3]. Miedź w postaci proszku, wiórów lub kawałków

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 349.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 350.
[3]) Vanino, t. I, str. 506. Inne metody, J. Supniewski: Preparatyka nieorganiczna.

drutu umieszcza się w rurze do spalań, przez którą po jej rozgrzaniu przepuszcza się powietrze lub lepiej — tlen. Koniec reakcji poznaje się po tym, że powietrze nie traci już tlenu i tlące się łuczywko nie gaśnie w nim.

Badanie czystości (wg Rosina)

a. CuO w postaci proszku

1. Zawartość CuO. 0,30 g preparatu ogrzewa się w kolbce z 5 ml H_3PO_4 i 15 ml wody, aż CuO rozpuści się. Roztwór chłodzi się, rozcieńcza 80 ml wody, dodaje 3 g KJ i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi przy końcu miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,007954 g CuO.

2. Substancje nierozp. w HCl. Ogrzewa się 5 g CuO z 25 ml HCl i 15 ml wody na łaźni wodnej do rozpuszczenia CuO. Dodaje się 100 ml wody, sączy, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Nie powinno go być więcej niż 1,0 mg. Przesącz zachowuje się do próby 3.

3. Substancje strącalne amoniakiem. Do przesączu z próby 2 dodaje się NH_4OH do rozpuszczenia się powstałego osadu $Cu(OH)_2$. Sączy się, osad przemywa wodą zawierającą 2,5% NH_3, aż wody z przemywania będą bezbarwne, i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 5 mg.

4. Związki węgla. Praży się 0,6 g CuO w strumieniu O_2 lub powietrza wolnego od CO_2, gazy spalinowe przepuszcza przez 20 ml wody zawierającej 0,5 ml NH_4OH, a następnie dodaje do niej 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe od spowodowanego przez dodanie 2 ml 12-proc. $BaCl_2$ do roztworu zawierającego 0,5 mg bezw. Na_2CO_3 i 0,5 ml NH_4OH w 20 ml wody.

5. Chlorki. Wytrząsa się 1 g CuO z 20 ml wody i 3 ml HNO_3 przez 10 min. Sączy się i przemywa wodą tak, aby łącznie mieć 40 ml przesączu, który dzieli się na 2 równe części. Do jednej z nich dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, ogrzewa przez 10 min. sączy, aż przesącz będzie klarowny, i używa jako roztworu kontrolnego. Do drugiej części dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze kontrolnym, do którego dodano 0,025 mg Cl^-.

6. Związki azotu. Do 1 g CuO w kolbie destylacyjnej, połączonej z chłodnicą i odbieralnikiem zawierającym 5 ml 0,1 n HCl, dodaje się 20 ml 10-proc. NaOH i 1 g cienkiego drutu Al w małych kawałkach. Po 2 godz dodaje się 60 ml wody i powoli destyluje, aż w odbieralniku będzie 50 ml destylatu. Do destylatu dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego 0,02 mg N (0,08 mg NH_4Cl), traktowanego w ten sam sposób jak CuO.

7. Związki siarki. Do 5 g CuO dodaje się 15 ml HCl, 15 ml wody i 5 ml HNO_3, po czym odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 100 ml wody i 1 ml HCl i sączy. Przesącz ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i jeśli na drugi dzień zaobserwuje się osad, sączy, dobrze przemywa wodą i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 2,5 mg.

8. Wolna zasada. 3 g CuO gotuje się z 20 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 30 ml i pozostawia do sklarowania cieczy. Dekantuje się 20 ml cieczy i dodaje 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Nie powinno być czerwonego zabarwienia.

9. Substancje niestrącalne przez H_2S. 2 g CuO rozpuszcza się, ogrzewając z 10 ml HCl i 5 ml wody, a następnie rozcieńcza do 100 ml. Ciecz ogrzewa się do temp. 70 °C i strąca CuS siarkowodorem. Gdy osad osiądzie, dekantuje się klarowną ciecz przez sączek. Do 50 ml przesączu dodaje się 0,5 ml H_2SO_4, odparowuje do sucha i praży. Osadu może być najwyżej 2,5 mg.

b. CuO w postaci drutu.

1. Zawartość CuO. 1 g CuO ogrzewa się z 15 ml H_3PO_4 i 50 ml wody do zniknięcia czarnych cząstek CuO. Chłodzi się, rozcieńcza wodą do 100 ml i miesza. 25 ml roztworu rozcieńcza się do 50 ml, dodaje 3 g KJ i postępuje dalej, jak podano w próbie a. 1.

2. Związki węgla. Z 6 g CuO postępuje się tak samo, jak podano w próbie a. 4, z tym, że do roztworu kontrolnego bierze się 1 mg bezw. Na_2CO_3.

3. Chlorki. Badanie przeprowadza się jak podano w próbie a. 5.

4. Związki azotu. Badanie przeprowadza się, jak podano w próbie a. 6.

5. Związki siarki. 6 g CuO odparowuje się z 15 ml HCl i 5 ml HNO_3 do sucha na łaźni wodnej. Z osadem postępuje się, jak podano w próbie a. 7 z tym, że osadu $BaSO_4$ nie powinno być więcej niż 1,5 mg.

Miedziowy węglan zasadowy (malachit[1])

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$

Cuprum oxydatum carbonicum albo subcarbonicum — Основной карбонат меди (II), основная углекислая медь — Copper carbonate (albo subcarbonate), cupric carbonate, cupric basic carbonate — Basisches Kupfercarbonat, Cupricarbonat

C. cz. 239,12

Własności

Bezpostaciowy, niebieskawozielony proszek (bezw. tworzy jednoskośne kryształy) o gęstości ok. 4,0. Ogrzewany do temp. 200 °C rozkłada się na CuO, CO_2 i H_2O. W wodzie nie rozpuszcza się, rozpuszcza się natomiast w rozc. kwasach, amoniaku i w roztworach cyjanków alkalicznych.

Wymagania techniczne

	PN-53/C-80049		GOST 8927-58		B. D. H.	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.d.a.	Cz.	(Cz.)	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	52—56[2])	52—56[2])	97,5[3])	95,0[3])	53—55,5[2])	55,0[2])	52—56[2])
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2SO_4	0,01	0,02	0,02[4])	0,05[4])		0,010[4])	0,010
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,002	nie norm.	0,03	0,001	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,025	0,05	0,2	0,003	0,020
4) azot całkowity (N)	0,03	0,1	0,002	0,002		0,03(NO_3)	0,02(NO_3)
5) żelazo (Fe)	0,03	0,06	0,03	0,05	0,2	0,005	0,01
6) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,75	1,5	0,5	nie norm.	2	0,50 (SO_4)	0,40
7) ołów (Pb)							0,005

[1]) Otrzymywanie azurytu $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, p. Supniewski, str. 691.
[2]) Jako Cu.
[3]) Jako $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.
[4]) Substancje nierozp. w HCl.

Miedziowy węglan zasadowy (malachit)

Otrzymywanie

1) 125 g suchego [1], sproszkowanego $CuSO_4 \cdot 5H_2$ miesza się z 95 g suchego, sproszkowanego $NaHCO_3$ i otrzymaną mieszaninę wsypuje się małymi porcjami do 1 l wrzącej wody, mieszając. Gdy zniknie piana, spowodowana wydzielaniem się CO_2, dodaje się nową porcję mieszaniny. Po wsypaniu ostatniej porcji mieszaniny gotuje się ciecz jeszcze przez 10—15 min. Gdy osad osiądzie, przemywa się go przez dekantację, aż usunie się siarczany, i odsącza. Suszy się wyciskając bibułą, a następnie pozostawia w suszarce w temp. 80—100 °C. Uzyskuje się 48—50 g (ok. 45%) preparatu o przybliżonym składzie $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

2) Do roztworu $CuSO_4$ o temp. pokojowej [2] wlewa się roztwór równoważnej ilości Na_2CO_3 lub K_2CO_3. Powstały osad, częściowo koloidalny, przechodzi w roztworze w krystaliczną sól $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Zamiast $CuSO_4$ można użyć octanu lub azotanu miedziowego.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Cu. Do 0,4 g preparatu w kolbce z doszlifowanym korkiem dodaje się 20 ml wody, 5 ml H_3PO_4 i ogrzewa do rozpuszczenia się preparatu. Dalej postępuje się, jak z CuO (str. 462). 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,006354 g Cu.

2. Substancje nierozp. w H_2SO_4. 10 g preparatu ogrzewa się z 100 ml wody i 7 ml H_2SO_4 do rozpuszczenia się substancji. Sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie może być więcej niż 1,0 mg.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 0,6 g preparatu w 20 ml wody i 2 ml HNO_3. Sączy się (jeśli zachodzi potrzeba), przesącz dzieli na 2 równe części i postępuje dalej, jak podano w próbie 5 na str. 462, z tą tylko różnicą, że do roztworu kontrolnego dodaje się 0,015 mg Cl^- (a nie 0,025).

4. Siarczany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i 10 ml HCl, sączy, przesącz zagotowuje i dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$. Następnego dnia sączy się, jeśli jest osad, przemywa wodą i praży. Osadu może być maks. 2,5 mg.

5. Azotany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody i 2 ml HCl, mieszając wlewa do 20 ml 10-proc. NaOH i umieszcza na 15 min na łaźni wodnej. Chłodzi się, rozcieńcza do 40 ml, sączy i do 10 ml przesączu dodaje 0,05 ml karminu indygowego (p. uwaga na str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać przez 5 min.

6. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Bada się, jak $CuBr_2$ (str. 451) z tym, że bierze się 1 g preparatu (zamiast 2) i 2 ml H_2SO_4 (zamiast 1).

7. Żelazo. Bada się, jak $CuBr_2$ (str. 451) z tym, że do końcowego badania bierze się 10 ml roztworu R.

8. Ołów. Do 2,0 g preparatu dodaje się 15 ml wody, ogrzewa i kroplami dodaje HCl do rozpuszczenia się preparatu. Chłodzi się, rozcieńcza do 25 ml, dodaje 3 g octanu sodowego i 0,5 ml CH_3COOH lod., sączy (jeśli zachodzi potrzeba) i dzieli na 2 równe części. Do jednej dodaje się 1 ml 1-proc. K_2CrO_4, a do drugiej — 1 ml wody. Po 10 min oba roztwory powinny być jednakowo przezroczyste.

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 353.

[2]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 471.

Miedziowy wodorotlenek

$Cu(OH)_2$

Cuprum hydroxydatum — Гидроокись меди (II), гидрат окиси меди (II) — Cupric hydroxide — Kupfer(II)-hydroxyd, Cuprihydroxyd.

C. cz. 97,56

Własności

Jasnoniebieski proszek o gęstości 3,368 (20 °C). Ogrzewany do temp. 60—80 °C czernieje, gdyż rozkłada się na CuO i H_2O. Krystaliczny $Cu(OH)_2$ wytrzymuje ogrzewanie do temp. 100 °C. W wodzie nie rozpuszcza się. Rozpuszcza się w rozc. kwasach, amoniaku, w roztworach cyjanków alkalicznych. Świeżo strącony rozpuszcza się na gorąco również w stęż. roztworach wodorotlenków alkalicznych. W rozc. roztworach alkaliów rozpuszcza się, zwłaszcza świeżo strącony, w obecności cytrynianów lub winianów alkalicznych, gliceryny lub glikozy.

Wymagania techniczne

	WWT/37/63	TY OPY 51-56	
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $Cu(OH)_2$ min., %	98	98	97
Największa ilość zanieczyszczeń, w %:			
1) substancje nierozp. w HCl	0,01	0,05	0,2
2) siarczany (SO_4)	0,03	0,005	0,1
3) żelazo (Fe)	0,01	0,005	0,04
4) azot całkowity (N)	0,05	0,002	0,005
5) substancje niestrącalne H_2S (siarczany)	0,5	0,3	0,6
6) chlorki (Cl)	0,01		

Otrzymywanie

1) Pasta $Cu(OH)_2$. Do przesączonego [1] roztworu 100 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 1,5 l wody dodaje się 2 ml gliceryny, a następnie wlewa roztwór NaOH (ok. 35 g w 2 l wody), aż barwa osadu zmieni się z szarozielonej w jasnoniebieską. Po opadnięciu osadu zlewa się ciecz znad osadu i wlewa zimną wodę, do której dodano 1 ml gliceryny. Dekantowanie i dodawanie wody z gliceryną powtarza się tak długo, aż w wodach z przemywania już nie będzie można wykryć jonów SO_4 (woda nie mętnieje po dodaniu $BaCl_2$). Osad odsącza się, przemywa na sączku wodą z gliceryną, aż w próbce osadu, rozpuszczonym w HCl, nie będzie można wykryć SO_4^{2-}. Osad rozciera się z 2 ml gliceryny na gęstą papkę i w tej postaci przechowuje. Gdyby był potrzebny $Cu(OH)_2$ bez gliceryny, przemywa się go 2-krotnie wodą.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 346.

Glicerynę dodaje się dla zapobieżenia odwodnieniu się $Cu(OH)_2$.

2) Krystaliczny $Cu(OH)_2$. Do wrzącego roztworu [1] ok. 300 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (cz.) w 1 l wody stopniowo wlewa się, mieszając przy tym, roztwór 330—350 g NaOH (cz.) w 1400 ml wody. Ciecz odparowuje się do objętości 50—60 ml. Osad, złożony z kryształów $NaNO_3$ i zasadowego azotanu miedziowego, przemywa się przez dekantację wodą, aż przesącz będzie bezbarwny (ok. 3,5 l). Następnie osad miesza się przez godzinę z 550 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza 2 l wody i pozostawia na noc. Następnego dnia zlewa się ciecz znad osadu, który przemywa się przez dekantację 10-krotną objętością wody do ujemnej reakcji na obecność jonów NO_3 (potrzeba ok. 20 l wody). Osad odsącza się i suszy w temp. 50 °C. Otrzymuje się 112—120 g preparatu cz. d. a.

Z ługu pokrystalicznego przez dalsze odparowywanie (aż pozostanie ok. 25—30 ml cieczy) można uzyskać następną porcję kryształów, które dołącza się do pierwszej frakcji.

3) Do wrzącego 10-proc. roztworu $CuCO_4$ wlewa się [2] kroplami 5-proc. NH_4OH, aż zielony osad zabarwi się na niebiesko. Osad zasadowego siarczanu miedziowego dokładnie przemywa się wodą w celu usunięcia jonów SO_4 i miesza w ciągu 10 min z 10-proc. NaOH, przy czym tworzy się $Cu(OH)_2$. Osad przemywa się ciepłą wodą (30 °C) dopóty, dopóki nie usunie się jonów SO_4, po czym odsącza się i suszy w eksykatorze próżniowym nad CaO lub H_2SO_4. Wydajność 90—95%.

Miedź

Cu

Cuprum metallicum — Медь (металлическая) — Copper (metal) — Kupfer

C. at. 63,54

Własności

Różowoczerwony, błyszczący metal o twardości 3 (wg skali Mohsa). Daje się łatwo walcować (do blach o grubości 0,003 mm), kuć i wyciągać w druty. Najlepszy po srebrze przewodnik ciepła i prądu elektrycznego. Gęstość Cu wynosi 8,92 (20 °C), tt. 1083 °C, tw. powyżej 2350 °C. Fizyczne własności Cu w znacznym stopniu zależą od zawartości zanieczyszczeń lub domieszek. Cu nie rozpuszcza się w zimnym HCl i rozc. H_2SO_4; natomiast gorący i stęż. H_2SO_4 oraz rozc. HNO_3 łatwo rozpuszczają Cu. Działa na nią również CH_3COOH i inne kwasy org. Powoli rozpuszcza się także w roztworze amoniaku (w obecności powietrza). Miedź na powietrzu ciemnieje, a silnie ogrzana pali się. W wilgotnym powietrzu pokrywa się warstewką zielonego węglanu zasadowego.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 346.
[2]) L. Vanino i E. Engert: *Chem. Ztg.* **48**, 142 (1924).

Wymagania techniczne

Gatunek	Dla wyrobów hutniczych											Dla odczynnika (miedź elektrolityczna)				
	PN-62/H-82120						GOST 859-41[1])					*ZN-58/MPCh/F-730		GOST 1124-41[2])		B.D.H.
	M 00 V	M 00 B	M 0	M 1 K	M 1 E	M 1 G	M 0	M 1	M 2	M 3	M 4	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR (folia)
Zawartość Cu min., %	99,96[3])	99,96[3])	99,95[3])	99,90[3])	99,90[3])	99,90[3])	99,95	99,90	99,70	99,5	99,0	99,95	99,9	99,95	99,90	
Największa ilość zanieczyszczeń, %																
1) substancje nierozp. w HNO_3												0,01	0,05			nie ma
2) srebro (Ag)												0,0005	0,001			0,001
3) bizmut (Bi)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,005	0,0003	0,005	0,002	0,002	0,0005
4) ołów (Pb)	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,01	0,05	0,3	0,002	0,005	0,005	0,005	0,002
5) cyna (Sn)							0,002	0,002	0,05	0,05		0,002	0,005	0,002	0,002	0,001
6) żelazo (Fe)							0,005	0,005	0,05	0,05	0,1	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01
7) arsen (As)							0,002	0,002	0,01	0,05	0,2	0,0002	0,001	0,002	0,002	0,0002
8) nikiel (Ni)	0,020[4])	0,025[4])	0,030[4])	0,025[4])	0,025[4])	0,030[4])	0,002	0,002	0,2	0,2		0,002	0,005	0,002	0,002	
9) związki siarki (S)							0,005	0,005	0,01	0,01	0,02	0,005	0,005	0,005	0,005	
10) antymon (Sb)							0,002	0,002	0,005	0,05	0,2			0,002	0,002	
11) cynk (Zn)							0,005	0,005						0,005	0,005	
12) tlen (O)	—	—	—	nie ozn.	0,08	0,08	0,02	0,08	0,1	0,1	0,15			0,02	0,08	
13) pozostałość utleniaczy	—	—	0,01	—	—	—										
14) substancje niestrącalne przez H_2S (siarczany)												0,02	0,05			
15) wilgoć												0,03	0,05			
16) zanieczyszczeń łącznie	0,04	0,04	0,05	0,10	0,10	0,10	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0					

[1]) Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 635-52.

[2]) Miedź elektrolityczną cz. d. a. produkuje się z miedzi gatunku M 0, a miedź cz. — z gatunku M 1. Zawartość Ag i Au, wliczana do zawartości Cu, nie powinna przekraczać 0,002%. Analizę chemiczną wykonuje się w GOST 635-52.

[3]) Łącznie z Ag. Analizę wykonuje się wg PN-53/H-04720.

[4]) W gatunkach tych (innych nie podaję) podaje się tylko sumę zanieczyszczeń (Sn, Fe, As, Ni, S, Sb, Zn). Odbiorca może żądać dla gatunków miedzi MOOB, MO, M1K i M1E podania poszczególnych zanieczyszczeń, które nie powinny przekraczać dla Sb, As, Ni i Sn po 0,002% oraz dla Fe, Zn i S po 0,005%.

Otrzymywanie

a. Miedź elektrolityczna[1]

Oczyszczaną miedź, zawierającą najwyżej 1% zanieczyszczeń stosuje się jako anodę. Katodą jest płytka z miedzi elektrolitycznej. Elektrolitem, stosowanym w przemyśle, jest roztwór $CuSO_4$, zawierający 3—5% Cu i 10—16% H_2SO_4, o temperaturze 40—50 °C. Natężenie prądu wynosi ok. 2 A/dcm² katody, napięcie 0,3—0,4 V. Przy mniejszej gęstości prądu uzyskuje się miedź o większej zwartości.

W czasie elektrolizy takie zanieczyszczenia, jak Fe, Ni, Mn i Zn, przechodzą do roztworu i w nim się gromadzą. Pb i Sn przechodzą do roztworu, lecz strącają się. Metale szlachetne, Se i Te pozostają nierozpuszczone. As, Sb i Bi przechodzą do roztworu, lecz zwykle tworzą sole zasadowe. Cu_2O przechodzi do roztworu i zwiększa zawartość Cu w roztworze. Substancje nierozp. i strącone zbierają się jako szlam na dnie elektrolizera.

Przez elektrolizę otrzymuje się miedź o czystości dochodzącej do 99,999%.

b. Miedź w postaci proszku

1) Do nasyconego na zimno[2] roztworu $CuSO_4$ (cz.) wsypuje się pył cynkowy (nie zawierający zanieczyszczeń nierozp. w 10-proc. HCl), przesiewając go przez sito, aby uniknąć zbijania się pyłu Zn w roztworze. Przerywa się dodawanie cynku (10—15 g na 100 ml roztworu), gdy ogrzany do temp. 80 °C roztwór jest jeszcze słaboniebieski. Miedź, w postaci delikatnego, ciemnoczerwonego pyłu, przemywa się dokładnie przez dekantację, miesza z 10-proc. HCl (w celu rozpuszczenia resztek Zn), znowu przemywa przez dekantację, odsącza i na sączku przemywa do zaniku odczynu kwaśnego. Osadu nie suszy się, lecz przechowuje w postaci wilgotnej pasty w naczyniu szczelnie zamkniętym *(łatwo się utlenia!)*.

2) 100 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz.) miesza się[3] z 15 g gruboziarnistego proszku Al i niewielką ilością wody, a przy końcu reakcji dodaje jeszcze nieco wody. Gdy ciecz sklaruje się, usuwa się mechanicznie z osadu nieprzereagowane ziarna Al, osad przemywa przez dekantację i odsącza. Mokry osad przenosi się do kolby, zaopatrzonej w mieszadło z wodnym lub rtęciowym uszczelnieniem, dodaje 100 ml 20-proc. HCl (cz.), wypiera powietrze wodorem i mieszając ogrzewa kolbę do rozpuszczenia się Al. Po ochłodzeniu osad przemywa się przez dekantację, odsącza, przemywa alkoholem i eterem, suszy najpierw na powietrzu, a wreszcie — w lekko ogrzanym strumieniu H_2.

3) Miedź w postaci proszku można także otrzymać przez redukcję CuO wodorem[4] w temp. 250—300 °C. Do tego celu można użyć np. miedzi elektrolitycznej, rozpuścić w 30-proc. HNO_3, otrzymany roztwór odparować, a wydzielone kryształy przeprowadzić w CuO przez ogrzewanie w piecu elektrycznym. CuO należy z kolei wyprażyć przez 15 godz w temp. 850 °C.

---

[1]) Van Arkel, str. 391.
[2]) Vanino, t. I, str. 502; Kariakin i Angiełow, str. 340.
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 341.
[4]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 466.

c. Miedź aktywna

Czasem potrzebna jest miedź osadzona na pumeksie lub innym porowatym materiale. W tym celu rozpuszcza się [1] np. 120 g zasadowego węglanu miedziowego (cz. d. a) w 2 l stęż. NH_4OH i dodaje 420 g oczyszczonej ziemi okrzemkowej (Kieselgur). Mieszaninę odparowuje się na łaźni wodnej, często mieszając, aż otrzyma się ciastowatą masę. Rozdrabnia się ją nożem na ziarna o średnicy 2—5 mm, które rozłożone w warstwę suszy się w temp. 150—180 °C. Po wysuszeniu brunatnawą masę redukuje się wodorem w temp. 170—200 °C, aż ustanie wydzielanie się wody i masa przybierze ciemnofioletowe, prawie czarne zabarwienie. Redukcja trwa 40—50 godz, jednak taką masę regeneruje się w ciągu kilku godzin.

d. Miedź koloidalna

1) Do amoniakalnego [2] roztworu $CuSO_4$ (1 : 1000) dodaje się gumy arabskiej i wlewa rozc. roztwór hydrazyny $N_2H_4 \cdot H_2O$ (1 : 2000). W czasie ogrzewania tego roztworu strąca się miedź koloidalna. Otrzymany zol przelewa się do woreczka z papieru pergaminowego, uprzednio wymoczonego w wodzie w ciągu kilku dni i poddaje dializie przez 4 dni. Roztwór w świetle odbitym ma barwę czerwoną, która w świetle przechodzącym wydaje się niebieska.

2) Do 3 ml 0,01 m $CuSO_4$ wlewa się [3] 1 n NH_4OH, aż rozpuści się tworzący się początkowo osad $Cu(OH)_2$, a następnie wlewa się 10 ml wody i roztwór ogrzewa do wrzenia. Do wrzącego roztworu wlewa się 3 ml 0,5-proc. hydratu hydrazyny ($N_2H_4 \cdot H_2O$) i zaraz po nim 1,5 ml eterowego roztworu białego fosforu (nasycony roztwór rozcieńczony eterem 10-krotnie; *ostrożnie*!). Błękitny roztwór staje się najpierw bezbarwny (hydrazyna redukuje Cu^{++} do Cu^{+}), a następnie — żółty. Barwa żółta szybko przechodzi w rubinowoczerwoną (sam fosfor daje zol brunatnoczarny).

3) Suchy żel [4]. Przyrządza się najpierw roztwór Paala. W tym celu do kolby z roztworem 15 g NaOH (cz.) w 500 ml wody wlewa się małymi porcjami 100 g białka z jaja kurzego i po każdej wlanej porcji wstrząsa ciecz, aż stanie się jednorodna. Po wlaniu 100 g białka ogrzewa się mieszaninę na łaźni wodnej przez 1/2 godz. Białko rozpuszcza się prawie całkowicie z wydzieleniem NH_3. Ciecz sączy się. 30 ml otrzymanego roztworu rozpuszcza się w 27 ml CH_3COOH lod. i ogrzewa przez 4—5 min na łaźni wodnej, po czym dodaje się 4 ml 15-proc. $CuSO_4$ (cz.), znowu ogrzewa przez 4—5 min, dodaje 5 ml 0,3-proc. H_3PO_2 i ponownie ogrzewa przez 5—6 min. Otrzymuje się roztwór barwy rubinowoczerwonej w świetle przechodzącym, a czarny w odbitym. Roztwór ten oziębiany mętnieje ze względu na częściową koagulację. Zol można całkowicie strącić dodając Na_2CO_3. Otrzymany żel przemywa się 3—4 razy przez dekantację, następnie rozpuszcza w wodzie, do której dodano kilka kropli roztworu NaOH, i roztwór odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Otrzymuje się suchy żel o zawartości ok. 26% Cu.

---

[1]) Lux, str. 93. Inne metody, p. Brauer, tłum. ros., str. 745; Supniewski, str. 678.
[2]) A. Gutbier i G. Hofmeier: *Z. anorg. Chem.* **44**, 227 (1905).
[3]) Gmelin, Nr systematyczny **60**, Cz. A-2, str. 719.
[4]) Kariakin i Angiełow, str. 341.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nierozp. w HNO_3. Rozpuszcza się 10 g Cu w 30 ml HNO_3 i 30 ml wody i rozcieńcza do 60 ml (roztwór R). Roztwór powinien być klarowny i barwy niebieskiej.

2. Cyna. Do 6 ml roztworu R (p. próba 1) dodaje się 6 ml wody i 4 ml 10-proc. kw. fenyloarsenowego (kw. fenyloarsonowego, stannonu). Nie powinno być zmętnienia.

3. Srebro. Do 24 ml roztworu R (p. próba 1) dodaje się 50 ml wody i 1 ml 5 n HCl. Nie powinno być opalescencji.

4. Żelazo. 3 ml roztworu R (p. próba 1) odparowuje się do 1 ml, rozcieńcza do 100 ml i dodaje 10 ml H_2SO_4. Roztwór poddaje się elektrolizie w ciągu 30 min prądem o natężeniu 2 A (stosując zwykłe, siatkowe elektrody platynowe), usuwa Cu z katody kw. azotowym, dodaje 1 g mocznika i dalej poddaje elektrolizie przez 15 min prądem o natężeniu 1 A. Roztwór odparowuje się do objętości 1 ml, rozcieńcza do 50 ml, do 10 ml roztworu dodaje 10 ml wody, 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ oraz 5 ml 7,5 m NH_4SCN. Różowe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto 0,01 mg Fe^{3+}.

5. Bizmut. Rozpuszcza się 1 g $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ w 18 ml roztworu R (p. próba 1), dodaje 12 ml wody i stęż. NH_4OH w ilości potrzebnej do przeprowadzenia Cu do roztworu, zagotowuje, natychmiast sączy, osad przemywa gorącym 5 n NH_4OH, aż wody z przemywania będą bezbarwne, miesza z 25 ml wody i ogrzewając rozpuszcza w 4 ml HNO_3. Znowu strąca się amoniakiem w nadmiarze, sączy na gorąco i przemywa 5 n NH_4OH, aż przesącz będzie bezbarwny. Do zawiesiny osadu w 25 ml wody dodaje się 5 ml 5 n H_2SO_4, gotuje, aż ciecz będzie prawie klarowna, dodaje jeszcze 6 ml H_2SO_4 małymi dawkami i dalej gotuje do sklarowania się cieczy. Chłodzi się, rozcieńcza do 40 ml, dodaje 0,1 ml H_2SO_3 [1], 5 ml 1 m KJ i rozcieńcza do 50 ml. Zabarwienie powinno być słabsze niż w 50 ml roztworu zawierającego 11 ml 5 n H_2SO_4, 0,015 mg Bi, 0,1 ml H_2SO_3 i 5 g KJ.

6. Ołów. 0,5 g Cu rozpuszcza się w 5 ml 5 n HNO_3, gotuje w celu usunięcia tlenków azotu i rozcieńcza do 50 ml. Do 10 ml dodaje się 10 g kw. cytrynowego i 5 n NH_4OH do otrzymania klarownego, ciemnoniebieskiego roztworu. Chłodzi się, odbarwia 1,5 m KCN i dodaje jeszcze 5 ml. Jeśli zajdzie potrzeba, doprowadza się do pH ok. 9, dodaje 0,002-proc. roztworu ditizonu w $CHCl_3$ i silnie wstrząsa, aż warstwa chloroformowa ($CHCl_3$) będzie wyraźnie zielona. Po rozdzieleniu się cieczy odrzuca się warstwę wodną, a chloroformową wytrząsa z 10 ml wody zawierającej 1 obj. HNO_3 na 100 obj. wody i sprawdza, czy woda ma odczyn kwaśny. Odrzuca się warstwę chloroformową, a do warstwy wodnej dodaje 1 ml 5 n NH_4OH, sprawdza, czy odczyn jest zasadowy, dodaje 0,2 ml roztworu cytrynianu amonowego [2] i 0,1 ml 1,5 m KCN, ustala pH między 8,0 i 9,0 za pomocą 5 n NH_4OH lub 5 n HCl i dodaje z mikrobiurety roztworu ditizonu (silnie wstrząsa), aż warstwa chloroformowa będzie mieć zabarwienie różowoliliowe. Wykonuje się ślepą próbę z użytymi odczynnikami w taki sam sposób, dodaje tę samą ilość roztworu ditizonu i miareczkuje roztworem wzorcowym Pb (1 ml = 0,01 mg Pb^{2+}) z mikrobiurety o pojemności 1 ml, wstrząsając przy tym, aż otrzyma się takie zabarwienie, jak w próbie właściwej. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,2 ml roztworu Pb.

7. Arsen. Do 5 g Cu 4 g $KClO_3$ i 15 ml wody dodaje się małymi porcjami 20 ml HCl do rozpuszczenia Cu i gotuje w celu usunięcia Cl_2. Dodaje się 10 ml wody, 10 ml HCl i wystarczającą ilość roztworu $SnCl_2$ (str. 261) do odbarwienia. Oddestylowuje się 40 ml cieczy, dodaje 20 ml wody, kilka kropli $SnCl_2$ i oznacza As (str. 244). Plama może odpowiadać maks. 0,01 mg As.

---

[1]) Wodę wysyca się SO_2 w temperaturze ok. 25 °C i rozcieńcza taką samą obj. wody. Roztwór należy świeżo przyrządzać.

[2]) 100 g kw. cytrynowego rozpuszcza się w 250 ml wody, alkalizuje stęż. amoniakiem (papierek z czerwienią fenolową) i rozcieńcza do 500 ml.

Molibdenianofosforowy kwas

$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ lub $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$

(12-molibdenianofosforowy kwas, kwas cztero-(trójmolibdeniano) fosforowy)

Acidum phosphomolybdaenicum — Фосфорномолибденовая кислота — Phosphomolybdic acid, 12-molybdophosphoric acid — Phosphormolybdänsäure, 12-molybdatophosphorsäure

C. cz. bezw. kwasu 1861,3 (pierwszego)
C. cz. bezw. kwasu 1825,3

Własności

Pomarańczowożółte kryształy łatwo rozp. w wodzie, alkoholu i eterze. Ogrzewane tracą wodę w sposób nieciągły (skokami) [1]. Na powietrzu tracą wodę częściowo, a przechowywane w próżni nad H_2SO_4 mogą stać się bezwodne. Kwas ten, trwały wobec kwasów mineralnych, rozkłada się pod wpływem zasad.

Wymagania techniczne

	PN-63 C-80060		МПТУ 4223-53[2]			B. D. H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość Mo min., %	50	50					
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,009	0,01	0,02		0,01
2) chlorki (Cl)	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04		0,005
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04		
4) azotany (NO_3)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,02	
5) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,001	0,002	0,005	0,004	0,002 (Fe)
6) żelazo (Fe)			0,001	0,003	0,005	0,002	
7) amon (NH_4)	0,005	0,02	wg przepisu[3]			brak reakcji	0,0025
8) wapń (Ca)	0,02	0,04	0,005	0,01	0,015	0,02	0,02
9) sód i potas						0,1	

Otrzymywanie

1) 80 g MoO_3 (cz.), 250 ml wody i 5 ml H_3PO_4 (1,75; cz.) gotuje się [2] w kolbie kulistej przez 3 godz, wstrząsając nią co pewien czas i uzupełniając wyparowującą wodę. Otrzymany złocistożółty roztwór chłodzi się i gdy nieprzereagowany MoO_3 opadnie, sączy. MoO_3 można użyć do następnej syntezy.

Przesącze z dwu takich operacji łączy się (razem ok. 500 ml), przelewa do dużego rozdzielacza i dodaje 200 ml eteru. Eter należy uprzednio przemyć

[1]) Wg A. Rosenheima i J. Jaenicke'a [*Z. anorg. Chem.* **101**, 235 (1917)] liczba cząsteczek wody w kwasie (wg wzoru pierwszego) może wynosić 28 lub 22 (powyżej temp. 90 °C). Istnieją i inne kwasy molibdenianofosforowe (p. Gmelin, Nr systematyczny **53**, (Mo), str. 347 i nast.). Warunki tworzenia się ich opisuje np. W. Kemula i S. Rosołowski: *Roczniki Chemii* **32**, 419 (1958).

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 297.

[3]) 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i zakwasza 0,1n HNO_3. Roztwór nie powinien zmętnieć.

wodą, osuszyć, przedestylować i oziębić lodem. Do wstrząsanej cieczy w rozdzielaczu wlewa się małymi porcjami 10 ml HCl (1,19; cz.). Po pewnym czasie ciecz dzieli się na 3 warstwy: górna zawiera resztki eteru, środkowa jest roztworem wodnym, a dolna zawiera związek eteru z otrzymywanym kwasem. Warstwę dolną, o objętości ok. 70 ml, przenosi się do kolbki i ostrożnie odparowuje eter na łaźni wodnej (eter można też usunąć przepuszczając czyste, suche powietrze). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej jeszcze przez jedną godzinę i ciemnoniebieskozielony roztwór przelewa do parownicy. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy (ok. 60 g), rozpuszcza w 50 ml gorącej wody i po oziębieniu dodaje 3,5—4 ml 30-proc. H_2O_2 lub HNO_3 (1,38; cz.). Po upływie pół godziny roztwór powinien być żółty, w przeciwnym razie dodaje się jeszcze kilka kropli 3-proc. H_2O_2 do zniknięcia zielonej barwy. Po przesączeniu roztwór odparowuje się (najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem) do wydzielenia się znacznej ilości kryształów. Odsącza się je i suszy w temp. 35—40 °C. Uzyskuje się ok. 55 g preparatu cz. d. a.

2) W kolbie zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną, gotuje [1] się w ciągu 2 godz 500 ml wody, 640 g MoO_3 i 9,1 g 100-proc. H_3PO_4 (lub odpowiednio więcej o niższej procentowości). Roztwór powinien być złocistożółty. Gdyby miał odcień zielonawy, dodaje się kilka kropli H_2O_2. Chłodzi się, odsącza nadmiar MoO_3 i przesącz odparowuje do pojawienia się na powierzchni cieczy skorupki kryształów. Po oziębieniu odsącza się kryształy i suszy na powietrzu przez 2 godz. Uzyskuje się ok. 120 g preparatu cz. d. a. z zawartością ok. 20% wody.

3) Inne metody otrzymywania, p. odsyłacz [2].

Badanie czystości [3]

1. Roztwór. 5 g kwasu rozpuszcza się w 50 ml wody i jeśli zachodzi potrzeba, ogrzewa do wrzenia. Roztwór powinien być klarowny.

2. Amon. Do ochłodzonego roztworu z poprzedniej próby dodaje sią 5 ml HNO_3 i przez 2 godz utrzymuje w temp. 40 °C. Nie powinno być żółtego osadu.

3. Azotany. 0,1 g kwasu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

4. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g kwasu w 50 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH, 0,5 g NH_4Cl i 0,1 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ i ogrzewa do wrzenia. Przepuszcza się H_2S w ciągu 1 min, gotuje, sączy i sączek przemywa wodą, zawierającą NH_4OH i nasyconą H_2S, aż przesącz będzie bezbarwny. Osad na sączku przemywa się małą ilością gorącego 5 n HCl i przesącz odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się w 1 ml 5 n HCl i 10 ml wody, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego z octanem amylowym (1 obj. : 1 obj.), wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Dla uzyskania takiego samego zabarwienia w górnej warstwie nie powinno się dodać więcej niż 0,01 mg Fe^{3+} do ślepej próby.

5. Ołów. Rozpuszcza się 0,5 g kwasu w 40 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 0,1 ml 0,1 n KMO_4 i ogrzewa do wrzenia. Chłodzi się, dodaje 0,1 g kw. cytrynowego, 5 ml

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 298.

[2]) Np. A. Rosenheim i J. Jaenicke: *Z. anorg. Chem.* **101**, 235 (1917); L. Malaprade: *Ann. Chim. (Paris)* [10], **11**, 159, 202 (1929).

[3]) Wg „AnalaR" standards. Dla kwasu przyjmuje się wzór (w przybliżeniu) $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 24H_2O$. Taki wzór przyjmuje także norma PN.

5 n NH_4OH i 1 kroplę 0,5 m Na_2S. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia próby wykonanej tak samo, lecz z 0,02 mg Pb^{2+} zamiast preparatu.

6. Wapń. Do roztworu 1 g kwasu w 10 ml wody dodaje się 5 ml 5 n NH_4OH i 1 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. Po godzinie nie powinno być zmętnienia ani osadu.

7. Sód i potas oznacza się fotometrem płomieniowym.

Molibdenianokrzemowy kwas

$H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$
lub $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$

(Kwas 12-molibdenianokrzemowy, cztero-(trójmolibdeniano)krzemowy)

Acidum silicomolybdaenicum—Кремнемолибденовая (12-молибдатофосфорная) кислота — Silicomolybdic albo 12-molybdosilicic acid — Kieselmolybdänsäure, 12-molybdatokieselsäure

C. cz. bezw. kwasu 1859,4
C. cz. bezw. kwasu 1823,4

Własności

Złocistożółte kryształy, łatwo rozp. w wodzie, alkoholu i eterze, nierozp. np. w benzenie, $CHCl_3$ i CS_2. Preparat w stosunku do kwasów trwały, po dodaniu zasad następuje najpierw zobojętnienie kwasu, a przy dalszym dodawaniu zasad — rozkład. Zredukowany (np. przez dodanie alkalicznego roztworu cyninu) barwi się na niebiesko. Łatwo wietrzeje. Ogrzewany traci wodę w sposób nieciągły [1].

Wymagania techniczne wg BTU PY [2] 2079-54

Gatunek	Cz.
Zawartość SiO_2 min., %	3
Straty prażenia maks., %	23
Największa ilość zanieczyszczeń, %	
1) chlorki (Cl)	0,01
2) siarczany (SO_4)	0,1

Oprócz tego preparat powinien odpowiadać próbie: 1 g preparatu rozpuszcza się 25 ml wody i gotuje przez 1—2 min. Roztwór powinien być przezroczysty, a jeśli zawiera osad, musi on być biały (MoO_3) i po przesączeniu i wymyciu rozpuszczać się całkowicie w 10-proc. NH_4OH.

Otrzymywanie

1) Do roztworu 8,3 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (cz.) w 450 ml wody dodaje się [2] 50 g MoO_3 (cz.) i gotuje przez 5 godz w kolbie ze szkła molibdenowego, uzupełniając straty wody. Oziębiony roztwór $Na_2H_6[Si(Mo_2O_7)_6]$ sączy się i do

[1] Wg A. Rosenheima i J. Jaenicke'a (*Z. anorg. Chem.* **101**, 235 (1917) preparat zawiera 28 cząsteczek wody (wzór pierwszy, p. tytuł). Różne odmiany tego kwasu opisuje W. Kemula i S. Rosołowski: *Roczniki Chemii* **34**, 3 (1960); *Bull. acad. polon. sci., Série d. sci. chim. et géogr.* **5**, 351 (1959); *Chemia Analit.* **5**, 419 (1960).

[2] Kariakin i Angiełow, str. 259.

przesączu, który jest zwykle niebieskozielony (obecność 5-wartościowego molibdenu), dodaje się 2—3 krople Br_2, aż pojawi się żółta barwa. Gotuje się w celu usunięcia nadmiaru bromu, chłodzi i dodaje 200 ml 2-proc. H_2SO_4 i 200 ml eteru, który uprzednio przemyto wodą, osuszono, przedestylowano i oziębiono. Do roztworu dodaje się 200 ml H_2SO_4 (cz.; 1,5) — najpierw 4 porcje po 25 ml, a potem porcjami po 10 ml, silnie wstrząsając po dodaniu każdej porcji H_2SO_4 (i chłodząc, jeśli zajdzie potrzeba) i pozwalając rozwarstwić się cieczy. Ciecz stopniowo zaczyna rozwarstwiać się na 3 warstwy; górną — eterową, środkową — roztwór wodny Na_2SO_4 i H_2SO_4 i dolną, zawierającą związek eteru z otrzymywanym kwasem. Dolną, oleistą warstwę przenosi się do kolbki destylacyjnej, usuwa eter umieszczając kolbę na łaźni wodnej o temp. 60 °C (można przez roztwór przepuszczać suche i czyste powietrze), po czym podwyższa się temperaturę do 70 °C i utrzymuje ją przez 70 min. Roztwór ciemnoniebieski przelewa się do porcelanowej parownicy i dodaje po kropli *(ostrożnie!)* 0,5—1 ml HNO_3 (cz. d. a.), przy czym roztwór pieni się i zabarwia na żółto. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy i suszy w eksykatorze nad H_2SO_4. Uzyskuje się 25—30 g preparatu z wydajnością ok. 50% (w stos. do MoO_3).

2) Do dużej kolby o pojemności 6 l, zaopatrzonej w mieszadło, wsypuje się[1] 250 g MoO_3, dodaje 4 l wody i świeżo otrzymany[2] H_2SiO_3 z 36 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, następnie gotuje stale mieszając przez 16 godz i uzupełniając straty wody z powodu parowania. Roztwór sączy się i przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie przekraczającej 65 °C (w temp. 70—75 °C preparat rozkłada się), aż próbka cieczy po ochłodzeniu do temp. 20 °C skrzepnie. W czasie odparowywania roztwór może zabarwić się na zielonawoniebieski kolor. Wówczas dodaje się kilka kropli 30-proc. H_2O_2. Odparowany roztwór chłodzi się, odsącza kryształy i suszy w temp. 35—40 °C. Uzyskuje się lepszą wydajność, niż w poprzedniej metodzie (ok. 84%).

3) 50 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się[3] w 200 ml wody i ogrzewa do temp. 60 °C. Dodaje się 20 ml stęż. HCl (1,18), miesza energicznie i dodaje roztwór 5 g szkła wodnego ($d = 1{,}375$) w 50 ml wody. Następnie mieszając dodaje się kroplami (z wkraplacza) 60 ml HCl (1,18). Niewielką ilość osadu H_2SiO_3 odsącza się przez sączek z waty szklanej i azbestu. Przesącz chłodzi się i ekstrahuje eterem (z małym nadmiarem).

Roztwory wodny i eterowy łatwo tworzą emulsję i dlatego należy wstrząsać łagodnie lub lepiej poruszać ruchem kolistym. Gdy utworzy się emulsja, usuwa się ją przez przepuszczenie strumienia czystego powietrza. Eterowy związek kompleksowy rozcieńcza się wodą w ilości równej połowie jego objętości i eter szybko usuwa za pomocą powietrza. Jeśli roztwór staje zielony, dodaje się nieco stęż. HNO_3. Uzyskane kryształy rozpuszcza się w 50 ml wody i 15 ml stęż. HCl i znowu ekstrahuje eterem. Eter usuwa się, tak jak poprzednio, a ciecz stęża w temp. 40 °C i krystalizuje w temp. pokojowej. W czasie odparowywania należy uważać, aby nie zachodziła redukcja, którą cofa się dodając HNO_3 (stęż.).

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 258.

[2]) Krzemian sodowy rozpuszcza się w 108 ml wody i mieszając roztwór wlewa się cienkim strumieniem 94 ml 18-proc. HCl. Powstały H_2SiO_3 przemywa się 5—6 razy wodą przez dekantację, aż przesącz będzie obojętny, i sączy.

[3]) E. O. North i W. Haney, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 127. U w a g a. *Przy użyciu dużych ilości substancji mogą być trudności z przeprowadzeniem reakcji. Z podaną ilością nie ma trudności.*

Kryształy zawierają 29 cząsteczek wody (wg wzoru drugiego). Przez ogrzewanie w temp. 40 °C przez 3—4 dni lub suszenie w eksykatorze substancja traci większą część wody i pozostaje tylko 5—6 cząsteczek H_2O.

Analiza produktu [1])

Produkt wysuszony w temp. 40 °C do stałego ciężaru praży się w temp. 460—480 °C w celu oznaczenia pozostałej części wody. W wyższej temperaturze prażyć nie należy, gdyż w ok. 500 °C zaczyna się ulatniać MoO_3.

MoO_3 odpędza się (z odwodnionej substancji) w strumieniu suchego HCl. Z różnicy ciężaru oblicza się ilość MoO_3. Pozostałość stanowi zanieczyszczony SiO_2. Pozostałość ogrzewa się z HF i H_2SO_4. Strata masy odpowiada zawartości SiO_2.

Molibdenowy bezwodnik

MoO_3

(Trójtlenek molibdenu)

Acidum molybdaenicum anhydricum — Молибденовый ангидрид, трёхокись молибдена — Molybdic anhydride, molybdenum trioxide — Molybdänsäureanhydrid, Molybdäntrioxyd, Molybdän(VI)-oxyd

C. cz. 143,94

Własności

Biały proszek, czasem o odcieniu zielonawym, który ogrzany barwi się przejściowo na kolor żółty. Przez sublimację można uzyskać błyszczące, bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 4,692 (21 °C), tt. 795 °C, tw. 1155 °C. W 1 l wody rozpuszcza się 0,49 g MoO_3 w temp. 28 °C. Prażony nie rozpuszcza się w kwasach, podczas gdy świeżo strącony rozpuszcza się dość łatwo. Rozpuszcza się w roztworach alkaliów i amoniaku.

Wymagania techniczne

	BTY 80-48[2])		B.D.H.	E. Merck	WWT (1962)		Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość MoO_3 min., %	99	97	99		99,5	98,5	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w NH_4OH	0,01	0,04	0,05	0,005	0,005	0,02	0,010
2) siarczany (SO_4)	0,02	0,08	0,01	0,01	0,01	0,05	0,020
3) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,002	0,002	0,005	0,002
4) azotany (NO_3)	0,005	0,01	0,002	0,003	0,003	0,01	0,005
5) fosforany (PO_4)	0,001	0,005	0,001		0,005	0,01	0,0005
6) amon (NH_4)			0,02	0,004	0,001	0,02	0,010
7) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,002	0,0005 (Pb)	0,001	0,01	0,005
8) żelazo (Fe)			0,001		0,001	0,005	

[1]) E. O. North i W. Haney, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 127. Nie ma norm badania czystości preparatu (oprócz cytowanej radzieckiej).

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 67.

Otrzymywanie

1) 50 g H_2MoO_4 lub MoO_3 (cz. lub techn.) umieszcza się [1] w rurze porcelanowej (lub kwarcowej), którą za pomocą pieca elektrycznego ogrzewa się do temp. 800 °C, kontrolując temperaturę za pomocą termopary. Rurę łączy się z aparatem Cottrella. Są to dwa połączone ze sobą cylindry szklane z doszlifowanymi korkami. Przez środki cylindrów przechodzi srebrny drut o grubości 1 mm, który łączy się z jednym biegunem cewki indukcyjnej, dającej napięcie 5000 V. Drugi biegun uziemia się. Uziemia się także siatkę miedzianą, którą osłania się cylindry. Przez rurę i aparat Cottrella zasysa się powietrze z szybkością 2—5 l/min. Białe dymy MoO_3 osiadają w cylindrach w postaci białego proszku. Otrzymuje się preparat cz. d. a. z zawartością MoO_3 ok 100% (brakują setne części %).

2) Mniej czysty preparat można otrzymać [1] przez rozkład termiczny molibdenianu amonowego. W tym celu 80 g tej soli (cz. d. a.) suszy się przez 3 godz w porcelanowej parownicy w temp. 110—120 °C, następnie praży przez 2 godz w temp. 450 °C, a w końcu jeszcze przez 2 godz w temp. 700 °C. Preparat należy co pewien czas mieszać. Koniec prażenia określa się na podstawie wyniku próby: 1 g MoO_3 rozpuszcza się w 30 ml 10-proc. NaOH i dodaje odczynnika Nesslera. Nie powinno pojawić się brunatne zabarwienie lub osad.

3) MoO_3 otrzymane wg metody 2 zawsze zawiera NH_3. Dlatego lepiej jest molibdenian amonowy przeprowadzić najpierw w H_2MoO_4. W tym celu [2] do wrzącego roztworu przekrystalizowanej soli dodaje się wrzący, stęż. HNO_3. Po wielogodzinnym staniu odsącza się ziarnisty osad H_2MoO_4, przemywa, suszy w ciągu 16—20 godz w temperaturze powyżej 150 °C i odwadnia w celu otrzymania MoO_3, który oczyszcza się przez sublimację w temp. 780 °C.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość MoO_3. Oznacza się, jak w przypadku H_2MoO_4.

2. Substancje nierozp. w NH_4OH, fosforany. Oznacza się jak w przypadku H_2MoO_4.

3. Siarczany. 1 g preparatu gotuje się z 5 ml HNO_3 i 15 ml wody przez 5 min, chłodzi, rozcieńcza do 40 ml, miesza i sączy. 20 ml przesączu odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 5 ml wody z 1 kroplą HCl, sączy, osad przemywa tak, aby uzyskać łącznie 10 ml przesączu, do którego dodaje się 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w próbie kontrolnej z 0,1 mg SO_4^{2-}.

4. Chlorki. Oznacza się jak w przypadku H_2MoO_4 z tym, że do roztworu A dodaje się 0,01 mg Cl^- (a nie 0,015).

5. Azotany. 1 g preparatu ługuje się 10 ml wody, dodaje ok. 5 mg NaCl, 0,1 ml karminu indygowego (str. 22), 10 ml H_2SO_4 i miesza. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć w ciągu 5 min.

6. Metale ciężkie. Bada się, jak H_2MoO_4 z tym, że do roztworu A dodaje się 0,025 mg Pb^{2+} (a nie 0,015).

7. Amon. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml 10-proc. NaOH i rozcieńcza wodą do 50 ml. 10 ml roztworu rozcieńcza się do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze, zawierającym w 50 ml 0,01 mg NH_3 i 2 ml 10-proc. NaOH, po dodaniu 2 ml odczynnika Nesslera.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 67.
[2]) F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 646.

Molibdenowy kwas

$H_2MoO_4 \cdot H_2O$

Acidum molybdaenicum — Молибденовая кислота — Molybdic acid — Molybdänsäure

C. cz. 179,97

Własności

Kanarkowożółte kryształy o gęstości 3,124, słabo rozp. w wodzie zimnej (ok. 0,1 g w 100 g wody w temp. 18 °C), lepiej w gorącej. Z roztworów tych jednak nie wykrystalizowuje kwas, gdy się je oziębi i nawet zaszczepi kryształkiem $H_2MoO_4 \cdot H_2O$. Kryształy przechowywane w próżni nad H_2SO_4 przez 2 tygodnie tracą cząsteczkę H_2O i nie przyłączają jej z powrotem, gdy znajdą się na powietrzu. W kwasach są bardzo słabo rozp., rozpuszczają się w roztworach wodorotlenków i węglanów alkalicznych, tworząc molibdeniany.

Wymagania techniczne

	PN-54/C-80064		MП-TУ 4267-53[1])		B. H. D.	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	
Zawartość MoO_3 min., %	79—81	78—82	85	85	85[2])	85[2])
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w NH_4OH	0,005	0,01	0,006	0,01	0,01	0,010
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,03	0,05	0,01	0,20
3) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,05	0,005	0,003
4) fosforany (PO_4)			0,001	0,002	0,001	0,0005
5) metale ciężkie (Pb)	0,002[3])	0,005[3])	0,003[3])	0,005[3])	0,002	0,003
6) żelazo (Fe)					0,001	

Otrzymywanie

Roztwór wodny o objętości 1 l, zawierający 150 g molibdenianu amonowego, wlewa się[4]), silnie przy tym mieszając, do 1 l 30-proc. HNO_3 (300 ml HNO_3 o $d = 1{,}42$ rozcieńcza się do 1 l). W przezroczystej cieczy rozpuszcza się 200 g NH_4NO_3 i ciecz zaszczepia kryształkiem $H_2MoO_4 \cdot H_2O$. W ciągu 8—10 dni wydziela się kwas z wydajnością prawie teoretyczną (w temp. pokojowej). Wydzielony kwas wielokrotnie przemywa się zimną wodą.

Badanie czystości 85-proc. kwasu (wg Rosina)

1. Zawartość MoO_3. 1,0 g kwasu rozpuszcza się w 20 ml wody i 2 ml stęż. NH_4OH. Roztwór rozcieńcza się do 200 ml i dobrze miesza. 50 ml roztworu po

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 263.

[2]) Preparat zawiera zwykle dużo molibdenianu amonowego i jest barwy białej lub lekko żółtej.

[3]) Jako Pb.

[4]) A. Rosenheim: *Z. anorg. Chem.* **50**, 320 (1906).

dodaniu 2 ml CH_3COOH lod. rozcieńcza się do 200 ml, ogrzewa do wrzenia, dodaje przy stałym mieszaniu roztwór 1,5 g octanu olowiawego w 20 ml wody i dalej ogrzewa, aż osad stanie się gruzełkowaty. Ciecz dekantuje się przez uprzednio wyprażony i zważony tygiel Goocha, a osad kilka razy przemywa przez dekantację gorącą wodą porcjami po 30 ml. Sączy się, osad przemywa roztworem zawierającym 20 g octanu amonowego i 1 ml HNO_3 w 100 ml, suszy i praży do stałego ciężaru. Masa molibdenianu ołowiawego × 0,3921 = masie MoO_3.

2. Substancje nierozp. w NH_4OH. Na łaźni wodnej ogrzewa się w ciągu 2 godz 10 g preparatu z 50 ml wody i 15 ml stęż. NH_4OH. Jeśli pozostaje jakiś osad, sączy się, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Ciężar osadu nie powinien przekraczać 1,0 mg. Przesącz (bez wód z przemywania) należy zachować do oznaczania fosforanów.

3. Fosforany. Przesącz z próby 2 wlewa się do 75 ml wody, dodaje 50 ml HNO_3, wstrząsa przez 5 min, utrzymując temp. 40 °C i odstawia na godzinę. Żółtego osadu nie powinno być więcej niż w roztworze kontrolnym, zawierającym 2 g preparatu, 0,04 mg PO_4^{3-}, 10 ml stęż. NH_4OH i 50 ml wody, a z którym postąpiono tak samo, jak z przesączem z próby 2.

4. Chlorki. 1,0 g preparatu ługuje się przez 15 min 15 ml wody i 5 ml HNO_3, sączy i przemywa wodą, uzyskując łącznie 20 ml przesączu. Do 5 ml przesączu dodaje się 0,015 mg Cl^- i rozcieńcza do 20 ml (roztwór A). Pozostałe 15 ml przesączu rozcieńcza się do 20 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie roztworu B nie może być większe od zmętnienia roztworu A.

5. Siarczany. 1 g preparatu gotuje się przez 5 min z 5 ml HNO_3 i 15 ml wody. Chłodzi się, rozcieńcza do 100 ml, miesza i sączy. 10 ml przesączu odparowuje się do sucha. Osad rozpuszcza się w 1 kropli HCl i 10 ml gorącej wody, sączy, przemywa, uzyskując łącznie 20 ml przesączu, do którego dodaje się 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w roztworze kontrolnym, zawierającym 0,2 mg SO_4^{2-} i te same ilości HCl i $BaCl_2$.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml 10-proc. NaOH, dodaje 2 ml stęż. NH_4OH i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,015 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Pozostałe 30 ml roztworu rozcieńcza się do 40 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

N

Nadchlorowy kwas

$HClO_4$

Acidum perchloricum albo hyperchloricum — Хлорная кислота — Perchloric acid — Überchlorsäure, Perchlorsäure

C. cz. 100,46

Własności

Bezbarwna, ruchliwa ciecz, dymiąca na powietrzu, o gęstości 1,764 (22 °C). Wrze w temp. 14 °C pod ciśnieniem 15 mm Hg (tw. 130 °C pod ciśnieniem 760 mm Hg wyekstrapolowano, gdyż $HClO_4$ rozkłada się już w temp. 90 °C). Łatwo rozkłada się (*eksploduje!*) i dlatego w handlu znajduje się w postaci roztworów zawierających do 70-proc. $HClO_4$. Topi się w temp. —112 °C.

W wodzie rozpuszcza się z wydzieleniem ciepła. Bezw. $HClO_4$ zmieszany z równoważną ilością wody tworzy wodzian $HClO_4 \cdot H_2O$ (albo sól $[H_3O]^+[ClO_4]^-$), topniejący w temp. 50 °C. Znane są i inne wodziany ($HClO_4 \cdot 2H_2O$, tt. —17,8 °C; $HClO_4 \cdot 2{,}5H_2O$, tt. —29,8 °C; $HClO_4 \cdot 3H_2O$, tt. —37 °C). Roztwór 72,3-proc. jest azeotropem wrzącym w temp. 203 °C. Temp. wrzenia bardziej stężonych roztworów [1] (tzn. więcej niż 70-proc.) pod ciśnieniem 18 mm Hg wynoszą:

HCO_4, %	100	94,8	92	84,8	79,8	70,5
tw., °C	16	24,8	35	70	92	107

$HClO_4$ jest najsilniejszym ze znanych kwasów. Bezw. działa żrąco na skórę i powoduje bolesne oparzenia. W zetknięciu z substancjami org. (jak węgiel, bibuła itd.) *eksploduje*. Rozc. roztwory nie działają utleniająco.

W temperaturze poniżej 0 °C można bezw. $HClO_4$ przechowywać przez dłuższy czas bez rozkładu. Bezużyteczne resztki bezw. $HClO_4$ niszczy się, wlewając ostrożnie kroplami do dużej ilości zimnej wody lub przerabia na roztwór $HClO_4$.

[1]) Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 131.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY MXII OPY 87-57 Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	WWT (1962) Cz. d. a.	Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Zawartość $HClO_4$ min., %	57	42	30	70—72	70	71,0—73,0	ok. 70
d^{20}	1,500	1,320	1,190	1,67	—	1,70	1,67
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w alkoholu				0,0025	0,003		0,0025
2) substancje nielotne	0,10	0,10	0,50	0,02	0,025	0,003	0,02
3) chlorki (Cl)	0,0003	0,0007	0,001	0,00025	0,001	0,0001	0,00035
4) siarczany (SO_4)	0,0015	0,003	0,01	0,006	0,01	0,0005	0,006
5) fosforany (PO_4)				0,001	0,002	0,0002	0,001
6) krzemiany (SiO_2)				0,0045	0,01	0,0001	0,0045
7) metale ciężkie (Pb)	0,007	0,01	—	0,0025	0,0025	wg przep.[1]	0,0025
8) żelazo (Fe)	0,00015	0,0005	0,001	0,0004	0,001	0,0001	0,0004
9) bar (Ba)				0,0025			0,0025
10) azot całkowity (N)				0,0045			0,0045
11) utleniacze (niższe tlenki chloru) (O)	0,0003[2]	0,0005	—			[3]	

Otrzymywanie

a. bezwodnego $HClO_4$

1) Z handlowego 70-proc. $HClO_4$. Aparatura szklana, składająca się z kolby, chłodnicy i odbieralnika, chłodzonego do temp. —40 °C lub przynajmniej do —20 °C i połączonego przez rurkę z wapnem sodowanym lub P_2O_5 z pompką wodną, powinna być łączona na szlify. Szlify smaruje się stęż. H_3PO_4 lub $HClO_4$ *(smar może spowodować wybuch!)*. W kolbie [4] miesza się 70-proc. $HClO_4$ z 5-krotną ilością 95,6-proc. H_2SO_4 (bardziej stężony powoduje rozkład $HClO_4$, a gdy użyje się roztworu bardziej rozcieńczonego, uzyskuje się zbyt małą wydajność $HClO_4$). $HClO_4$ oddestylowuje się pod ciśnieniem 20—30 mm Hg z łaźni stopniowo ogrzewanej od temp. 90 do 160 °C.

2) Z $KClO_4$ i H_2SO_4 (96—97,5%). Aparatura jak wyżej. W kolbie [5] miesza się np. 50 g $KClO_4$ (cz.) z 150—175 ml 96—97,5-proc. H_2SO_4 (cz.). Destyluje się pod ciśnieniem 10—20 mm Hg. Kolbę zanurza się w łaźni olejowej najwyżej do poziomu cieczy znajdującej się w kolbie (aby uniknąć przegrzania par $HClO_4$) i ogrzewa tak, aby temperatura z 90 °C wzrosła do 160 °C w ciągu 1 godz. W temp. 160 °C utrzymuje się łaźnię w ciągu 1,5—2 godz. W tym czasie powinien przedestylować wszystek $HClO_4$.

Otrzymany $HClO_4$ zawiera ok. 1% H_2SO_4, nieco HCl i jest zabarwiony na żółto przez ClO_2. Destyluje się ponownie w temp. 35—40 °C pod ciśnieniem 10—20 mm Hg, używając kapilar w celu ułatwienia wrzenia. Małe ilości ClO_2

[1]) 6 ml kwasu rozcieńcza się 25 ml wody, dodaje 20 ml rozc. NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza na zimno strumień H_2S. Roztwór nie powinien zmienić barwy. Preparat nie powinien zawierać więcej niż po 0,00005% Pb, Cu i Mn.

[2]) Oprócz tego preparat powinien odpowiadać wymaganiom w próbie z dwufenyloaminą.

[3]) Oprócz tego do 0,0025% NO_3, 0,00001% As, 0,0005% NH_4 i 0,002% chloranów (ClO_3).

[4]) E. Linde: *Z. Elektrochem.* **30**, 255 (1924).

[5]) M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 290; Kariakin i Angiełow, str. 303; Supniewski, str. 169.

można usunąć przez przepuszczenie suchego powietrza. Ciemnożółte destylaty nie dadzą się odbarwić ani przez przepuszczanie powietrza, ani przez destylację.

b. roztworu $HClO_4$

1) Przez rozcieńczanie bezw. $HClO_4$. W tym celu [1] $HClO_4$, otrzymany np. przez działanie H_2SO_4 na $KClO_4$, można od razu zbierać w odbieralniku z wodą, chłodzonym lodem, albo do bezw. $HClO_4$ dodać wody w celu utworzenia $HClO_4 \cdot H_2O$ i wydzielone kryształy odwirować. Otrzymany wodzian nie zawiera H_2SO_4, jest trwały i można go dalej rozcieńczać.

2) Z NH_4ClO_4 i wody królewskiej

$$NH_4ClO_4 + HNO_3 + 2\,HCl = HClO_4 + N_2 + Cl_2 + 3\,H_2O$$

Do kolby [2] o poj. 2 l, zawierającej 500 g NH_4ClO_4, wlewa się 600 g wody, 410 g HNO_3 (1,4; cz.) i ciecz ogrzewa do wrzenia. Utrzymując ciecz w stanie wrzenia, dolewa się do niej (przez wkraplacz) 105 g HCl (1,19; cz.) zmieszanego z 400—500 ml wody. Kwas solny wlewa się najpierw szybko, potem powoli (w ciągu 25 min). Ciecz gotuje się jeszcze przez godzinę, uzupełniając wyparowaną wodę, po czym przelewa się do dużej parownicy i szybko odparowuje do pojawienia się białych dymów $HClO_4$. Otrzymany kwas nie zawiera jonów NH_4, zawiera jednak pewną ilość HNO_3, który można usunąć, dodając nieco HCl (cz.) i ponownie odparowując do pojawienia się dymów $HClO_4$.

Dla otrzymania zupełnie czystego preparatu destyluje się $HClO_4$ pod zmniejszonym ciśnieniem, stosując aparaturę szklaną ze szlifami.

Badanie czystości (wg E. Mercka) kwasu o *d* 1,67

1. Zawartość $HClO_4$. Odważa się ok. 3 ml kwasu, rozcieńcza 50 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH w obecności fenoloftaleiny. 1 ml 1 n NaOH = 0,10046 g $HClO_4$.

2. Substancje nierozp. w alkoholu. 24 ml $HClO_4$ miesza się z 60 ml alkoholu. Nie powinno być osadu. Sączy się, osad przemywa 200 ml alkoholu i suszy w temp. 105 °C. Pozostałości może być maks. 1 mg.

3. Substancje nielotne. 3 ml $HClO_4$ odparowuje się najpierw na łaźni wodnej, a potem na piaskowej (do stałego ciężaru). Pozostałości może być maks. 1 mg.

4. Chlorki. 1,2 ml $HClO_4$ rozpuszcza się w 8 ml wody i dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Po 15 min zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $7 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

5. Siarczany. 0,6 ml $HClO_4$ rozcieńcza się wodą do 10 ml, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Po 1 godz zmętnienie powinno być słabsze niż w roztworze kontrolnym. W tym celu odparowuje się 1,2 ml NH_4OH i 0,1 g bezw. Na_2CO_3, dodaje $6 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-} i 10 ml wody, zobojętnia HCl, dodaje jeszcze 0,2 ml HCl, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$.

6. Fosforany. 6 ml $HClO_4$ zobojętnia się 10-proc. NH_4OH, dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3, rozcieńcza do 30 ml, przez 15 min utrzymuje temp. 10 °C i sączy. Do 15 ml przesączu dodaje się 5 ml $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (str. 4) i pozostawia przez 4 godz w łaźni wodnej w temp. 40—45 °C. Żółte zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, zawierającej w 15 ml osad po odparowaniu 2,6 ml NH_4OH, $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-} i 0,5 ml 9-proc. HNO_3, po dodaniu 5 ml $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ i po 4 godz przebywania w temp. 40—45 °C.

[1] H. J. van Wyk: *Z. anorg. Chem.* **48**, 4 (1906).
[2] Vanino, t. 1, str. 48; Kariakin i Angiełow, str. 303.

7. Krzemiany. 13,2 ml $HClO_4$ i 10 ml 25-proc. HCl odparowuje się w platynowej parownicy na łaźni wodnej, potem na piaskowej, do osadu dodaje 1 ml HCl (1,19), pozostawia na 15 min, rozcieńcza do 50 ml, zagotowuje, sączy przez szklany sączek, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 1 mg.

8. Metale ciężkie. 0,6 ml $HClO_4$ rozcieńcza się 5 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 25 ml i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w roztworze kontrolnym, przyrządzonym w sposób następujący: 1,2 ml NH_4OH odparowuje się do sucha, dodaje 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 10 ml wody, zobojętnia, dodaje $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} i 0,3 ml CH_3COOH, rozcieńcza do 25 ml i wysyca H_2S.

9. Żelazo. 1,8 ml $HClO_4$ i 2 ml 9-proc. HNO_3 rozcieńcza się wodą do 15 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

10. Bar. 1,8 ml $HClO_4$ zobojętnia się 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 18 ml, dodaje 2 ml 1 n H_2SO_4 i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+}.

11. Azot całkowity. 0,6 ml $HClO_4$ rozcieńcza się do 150 ml, dodaje 5 ml NaOH (1,3) wolnego od N i 1 g stopu Devardy, pozostawia na 1 godz, oddestylowuje ok. 75 ml cieczy do odbieralnika, zawierającego 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4; destylat rozcieńcza się do 100 ml, 10 ml tego roztworu rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml NaOH i 1 ml odczynnika Nesslera. Dla porównania wykonuje się taką samą próbę z $2{,}74 \cdot 10^{-4}$ g $NaNO_3$ (zamiast $HClO_4$). Żółte zabarwienie tego roztworu powinno być ciemniejsze niż pierwszego.

Nadjodowy kwas

$HJO_4 \cdot 2H_2O$ lub H_5JO_6

Acidum perjodicum — Иодная кислота — Periodic acid — Perjodsäure, Überjodsäure

C. cz. 227,94

Własności

H_5JO_6, zwany też kwasem *para*nadjodowym (wg innych *ort*onadjodowym), tworzy bezbarwne, jednoskośne kryształy. Krzepnie w temp. 122 °C, topi się w temperaturze ok. 132 °C, a w temp. 130—140 °C rozkłada się na J_2O_5, H_2O i O_2. Ogrzewany w temp. 100 °C pod ciśnieniem 12 mm Hg traci 2 cząsteczki wody i przechodzi w kwas *meta*nadjodowy HJO_4, który również rozkłada się po ogrzaniu (138 °C).

H_5JO_6 dobrze rozpuszcza się w wodzie [1]. Gęstość roztworu nasyconego (53-proc.) d^{25} = ok. 2,3. H_5JO_6 rozpuszcza się w alkoholu, słabo — w eterze.

Chociaż ze wzoru wynika, że jest to kwas 5-zasadowy, to jednak w roztworze wodnym zachowuje się tak, jakby był najwyżej 3-zasadowy. Miareczkowany np. roztworami NaOH, KOH, NH_4OH czy $Ba(OH)_2$ w obecności oranżu metylowego zachowuje się, jak kwas jednozasadowy (jest to jedna z metod oznaczania H_5JO_6). Przy miareczkowaniu elektrometrycznym zachowuje się, jak kwas dwuzasadowy, o stałych dysocjacji $K_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$ i K_2 = ok. 10^{-6} (25 °C). Tworzy jednak sole typu: $MeJO_4$ (*meta*nadjodany) Me_3JO_5 (*mezo*nadjodany), Me_5JO_6 (*para*nadjodany) oraz $Me_4J_2O_9$ (*dwumezo*nadjodany) i $Me_8J_2O_{11}$ (*dwupara*nadjodany).

[1]) Gęstość (d^{17}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 132.

Jest słabszym kwasem niż HJO_3, ale silniejszym od niego utleniaczem (nie wolno, np. przy odsączaniu kryształów H_5JO_6, stosować bibuły, gdyż działa ona na H_5JO_6 redukująco).

Roztwory H_5JO_6 można ogrzać do wrzenia, lecz przechowywane przez dłuższy okres czasu w temp. pokojowej rozkładają się, żółkną i pachną ozonem.

Wymagania techniczne wg TY PY 307-58

Gatunek	Cz.
Zawartość głównego składnika, %	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp.	0,01
2) żelazo (Fe)	0,01
3) bar (Ba)	0,3
4) azot ogólny (N)	0,02

Otrzymywanie

1) Z nadjodanu barowego [1] i HNO_3

$$Ba_3H_4(JO_6)_2 + 6\,HNO_3 = 2\,H_5JO_6 + 3\,Ba(NO_3)_2$$

100 g $Ba_3H_4(JO_6)_2$ zwilża się 75 ml wody, a następnie dodaje 200 ml bezbarwnego HNO_3 (1,42), nie zawierającego HNO_2 ani tlenków azotu, gdyż zanieczyszczenia te redukują H_5JO_6 do HJO_3. Mieszaninę utrzymuje się przez godzinę w temp. 60—70 °C, często przy tym mieszając, po czym chłodzi się do temp. 30—40 °C i odsącza nierozp. w stęż. HNO_3 osad $Ba(NO_3)_2$, używając do tego celu szklanego tygla sączącego. Osad przemywa się bezbarwnym, stęż. HNO_3 (p. wyżej), aż wymyje się z niego H_5JO_6. Przesącz i ciecz z przemywania osadu stęża się przez odparowywanie pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 60—70 °C. Gdy wydzieli się osad $Ba(NO_3)_2$, odsącza się go, przemywa HNO_3, a przesącz i ciecz z przemywania osadu znowu stęża do początku krystalizacji H_5JO_6. Po ochłodzeniu wydzielają się błyszczące kryształy H_5JO_6. Czasem jednak trzeba jakiś czas czekać, gdyż H_5JO_6 ma tendencję do tworzenia roztworów przesyconych. Osad odsącza się i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem (próżnią) w temp. 50 °C. Z ługu pokrystalicznego można jeszcze uzyskać pewną ilość kryształów. Czystość preparatu wynosi 99,5—99,9%, a wydajność 90—96%.

U w a g a: *przy pracy należy unikać zetknięcia się stęż. HNO_3 z gumą, gdyż wtedy HNO_3 redukuje się, a produkty reakcji redukują H_5JO_6.*

2) Z jodu, NaOH, chloru i $AgNO_3$

$$J_2 + 18\,NaOH + 7\,Cl_2 = 2\,Na_2H_3JO_6 + 14\,NaCl + 2\,H_2O$$
$$Na_2H_3JO_6 + 3\,AgNO_3 = Ag_3JO_5 + 2\,NaNO_3 + HNO_3 + H_2O$$
$$4\,Ag_3JO_5 + 6\,Cl_2 + 10\,H_2O = 4\,H_5JO_6 + 12\,AgCl + 3\,O_2$$

Najpierw otrzymuje się [2] $Na_2H_3JO_6$. W tym celu rozpuszcza się 12,7 g jodu w 600 g 10-proc. NaOH (cz.), roztwór ogrzewa do wrzenia i przepuszcza przez niego chlor. Gdy zacznie się wydzielać osad $Na_2H_3JO_6$, przestaje się ogrzewać, lecz nadal przepuszcza Cl_2, aż osad przestanie się wydzielać. Osad

[1] H. H. Willard, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 172; M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 294.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 251.

przemywa się zimną wodą i suszy w suszarce w temp. 80—100 °C. Otrzymuje się ok. 22 g soli (wydajność 80%).

Otrzymaną sól zwilża się wodą, dodaje stężony roztwór 51 g $AgNO_3$ (cz.), ciecz ogrzewa, sączy i czarny osad Ag_3JO_5 przemywa wodą.

Wilgotny osad Ag_3JO_5 miesza się z niewielką ilością wody i przez tę zawiesinę przepuszcza strumień Cl_2, mieszając przy tym, aż osad będzie zupełnie biały. Osad AgCl odsącza się, przesącz odparowuje na łaźni wodnej, a następnie umieszcza w eksykatorze nad stęż. H_2SO_4 do wykrystalizowania się H_5JO_6. Wydzielone kryształy suszy się nad H_2SO_4 w eksykatorze.

3) Elektrolitycznie [1]. Ok. 50-proc. HJO_3 utlenia się prądem elektrycznym, stosując platynową anodę pokrytą PbO_2, przesłonę i platynową katodę zanurzoną w 2n H_2SO_4. Najlepiej jest stosować prąd o natężeniu 14 do 17,5 A na 1 dcm^2 powierzchni anody. W tych warunkach można 300 g HJO_3 przeprowadzić w H_5JO_6 w ciągu 24 godz. Roztwór anodowy odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem (próżnią) w temp. 40—60 °C, lecz nie do sucha, dodaje nieco HNO_3 i dalej odparowuje. Wykrystalizowane kryształy H_5JO_6 po zlaniu ługu pokrystalicznego rozpuszcza się w gorącym, stęż. HNO_3, sączy przez szklany tygiel sączący i chłodzi. Po dwukrotnej krystalizacji preparat nie zawiera już JO_3^-. Odwirowuje się go i suszy w próżniowym eksykatorze nad stałym KOH w temperaturze ok. 40 °C (w celu usunięcia resztek HNO_3).

Nadtlenodwusiarkowy kwas

$H_2S_2O_8$

(Kwas nadsiarkowy)

Acidum persulfuricum — Надсерная (пероксидисерная) кислота — Persulphuric (perdisulphuric) acid — Peroxydischwefelsäure, Perschwefelsäure, Überschwefelsäure

C. cz. 194,14

Własności

Bezbarwna, drobnokrystaliczna substancja, pachnąca ozonem. Topi się w temperaturze ok. 65 °C z rozkładem. Silnie higroskopijna. W czystym stanie daje się utrzymać przez kilka tygodni, mniej czysta łatwiej rozkłada się. Silny utleniacz. W wodzie [2] rozpuszcza się z sykiem i w dużym stopniu rozkłada na H_2SO_5, H_2SO_4 i H_2O_2. W alkoholu rozpuszcza się bez rozkładu. Mało rozpuszcza się w eterze.

Otrzymywanie [3]

$$2\,HSO_3Cl + H_2O_2 = H_2S_2O_8 + 2\,HCl$$

Do silnie chłodzonego, czystego HSO_3Cl stopniowo dodaje się potrzebną ilość 100-proc. H_2O_2. Po dodaniu H_2O_2 jeszcze przez dłuższy czas wydziela się HCl. Gdy zmniejszy się wydzielanie HCl, stopniowo ogrzewa się ciecz i za pomocą pompki wodnej usuwa HCl, który rozpuścił się w cieczy lub jeszcze wywiązuje. Ciecz pozostawia się w zamkniętej kolbie, w której po pew-

[1]) Gmelin, Nr systematyczny 8, str. 524.
[2]) Gęstość roztworów wodnych, p. Poradnik, str. 132.
[3]) F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 353.

nym czasie krzepnie w temp. pokojowej. Krystalizację można przyspieszyć przez oziębienie lub zaszczepienie cieczy. W czasie krzepnięcia ponownie wydziela się HCl, gdyż w ługu pokrystalicznym zwiększa się stężenie H_2SO_5 i HSO_3Cl. Po 12 godz odsącza się kryształy przez szklany filtr lub odwirowuje (przy czym można użyć naczynek stosowanych do odwirowywania 100-proc. H_2O_2, str. 903). Preparat zawiera 92—98% $H_2S_2O_8$. Wydajność ok. 60%.

Z ługu pokrystalicznego przez silne oziębienie można otrzymać jeszcze dość dużo $H_2S_2O_3$, lecz mniej czystego.

Nadtlenosiarkowy kwas

H_2SO_5

(Kwas Caro)

Acidum peroxymonosulfuricum — Мононадсерная кислота, кислота Каро — Permonosulphuric acid, Caro's acid — Peroxymonoschwefelsäure, Carosche Säure, Überschwefelsäure

C. cz. 114,08

Własności

Bezbarwne, higroskopijne kryształy topniejące w temperaturze ok. 45 °C ze słabym rozkładem. W czystym stanie dadzą się przechowywać przez kilka dni, ze wzrostem zanieczyszczenia szybciej się rozkładają. Jest to silny utleniacz. Operowanie większymi ilościami H_2SO_5 nie jest bezpieczne; lokalne ogrzanie, np. przez dodanie wody, może spowodować wybuch (*okulary ochronne!*). Małe ilości H_2SO_5 rozpuszczają się w wodzie z lodem bez rozkładu. Większe ilości rozkładają się w wodzie z utworzeniem H_2SO_4 i H_2O_2. Łatwo rozpuszcza się w alkoholu i eterze.

Otrzymywanie

Do dobrze chłodzonego mieszaniną oziębiającą, czystego [1] HSO_3Cl dodaje się powoli nieco większą od obliczonej ilość 100-proc. H_2O_2 (lub prawie 100-proc.). W wyniku reakcji

$$HSO_3Cl + H_2O_2 = H_2SO_5 + HCl$$

wydziela się HCl. Gdy doda się całkowitą ilość H_2O_2 i zmniejszy się wydzielanie HCl, stopniowo podgrzewa się mieszaninę i usuwa za pomocą pompki wodnej HCl rozp. w cieczy lub jeszcze wywiązujący się. Ciecz nie powinna długo stać z HCl, gdyż H_2SO_5 utlenia HCl do Cl_2 lub tlenków chloru. Następnie ciecz pozostawia się w dobrze zamkniętej kolbie do krystalizacji. Jeśli krystalizacja nie zachodzi, chłodzi się ciecz mieszaniną oziębiającą. Po 12 godz stania oddziela się kryształy (p. $H_2S_2O_8$). Od dokładności oddzielania kryształów od ługu pokrystalicznego zależy czystość preparatu. Zwykle zawiera on 94—97% H_2SO_5. Jako zanieczyszczenia występują $H_2S_2O_8$ i śladowe ilości Cl_2. Przez ostrożne przetapianie można substancję jeszcze bardziej oczyścić. Wydajność 50—70%. Z ługu pokrystalicznego można uzyskać jeszcze małą ilość kryształów.

[1]) F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 352.

Nikiel

Ni

Niccolum — Никель — Nickel — Nickel

C. at. 58,71

Własności

Srebrzystobiały, silnie błyszczący metal o gęstości 8,90, twardości 3,8 (wg skali Mohsa), tt. 1455 °C (dla 99,94-proc. Ni). Daje się dobrze polerować. Jest ferromagnetyczny, lecz w mniejszym stopniu niż Fe.

Na powietrzu nie zmienia się, drobno sproszkowany może się jednak zapalić. W tlenie spala się na NiO. Na zimną wodę nie działa, rozkłada natomiast parę wodną (w temp. czerwonego żaru). Rozc. HCl i H_2SO_4 rozpuszczają Ni powoli, szybko — rozc. HNO_3 (stęż. HNO_3 pasywuje Ni). Stopione alkalia nie działają na Ni.

Sproszkowany Ni łączy się w niskiej temperaturze (50 °C) z CO i tworzy lotny $Ni(CO)_4$, rozkładający się w temp. 200 °C (pod ciśnieniem atmosferycznym) na Ni i Co.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-63/H-82180[1])		GOST 849-56[2])		Baker
	Ni 99,93 E	Ni 99,8 E	N O	N 1	An. reag.
Zawartość Ni+Co min., %	99,93	99,8	99,99	99,93	99,8
w tym Co maks., %	0,10	0,15	0,005	0,10	0,005
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) węgiel (C)	0,01	0,02	0,005	0,01	
2) magnez (Mg)	0,001		0,001	0,001	
3) glin (Al)			0,001		
4) krzem (Si)	0,002	0,002	0,001	0,002	
5) fosfor (P)	0,001		0,001	0,001	
6) siarka (S)	0,001	0,003	0,001	0,001	
7) mangan (Mn)			0,001		
8) żelazo (Fe)	0,01	0,04	0,002	0,01	0,05
9) miedź (Cu)	0,02	0,04	0,001	0,02	
10) cynk (Zn)	0,001	0,005	0,001	0,001	
11) arsen (As)	0,001		0,001	0,001	
12) kadm (Cd)	0,001		0,0003	0,001	
13) cyna (Sn)	0,001		0,0003	0,001	
14) antymon (Sb)	0,001		0,0003	0,001	
15) bizmut (Bi)	0,001		0,0003	0,001	
16) ołów (Pb)	0,001				0,005
Łącznie zanieczyszczeń	0,07	0,2	0,01		

[1]) Zmiany, p. Biuletyn PKN 2/64, poz. 14. Z normy tej podano dane tylko dla najczystszych 2 gatunków Ni (elektrolitycznego). Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-54/H-04815 do H-04831.

[2]) Podano dane tylko dla 2 najczystszych gatunków (są jeszcze gatunki N 2 do N 5). Jest jeszcze Ni w proszku stosowany do ceramiki metalowej: gatunek PNK1 (99,7% Ni) i PNK2 (99,5% Ni) (wg GOST 9722-61). Analizę wykonuje się wg GOST 634-56 i GOST 6012-57 (spektr.).

Otrzymywanie

1) Na skalę przemysłową czysty nikiel otrzymuje się albo elektrolitycznie albo metodą karbonylkową. W pierwszej metodzie anodą są płyty z surowego niklu, katodą — cienkie blaszki z czystego Ni, a elektrolitem roztwór siarczanu niklawego.

W metodzie karbonylkowej (Monda) techn. NiO redukuje się w temp. 400 °C wodorem i otrzymuje gąbczasty Ni, zawierający jako zanieczyszczenia Cu, S, Co, Fe itd. Ze względu na dużą powierzchnię gąbczasty Ni już pod atmosferycznym ciśnieniem reaguje z CO. Najkorzystniejszą jest temp. 50 °C. Tworzy się lotny $Ni(CO)_4$, który rozkłada się w wieżach, wypełnionych kulami z Ni i ogrzanych do temp. 150—200 °C. Kule są w ciągłym ruchu i gdy osiągną określoną wielkość (np. o średnicy 0,5—1,0 cm), usuwa się je z wieży. Nikiel uzyskiwany tą metodą jest bardzo czysty (zawiera do 99,9% Ni) [1].

2) Do celów katalitycznych stosuje się Ni w proszku. W tym celu np. NiO, otrzymany przez termiczny rozkład $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, redukuje [2] się przez 15 godz w temp. 300—400 °C wodorem, który starannie oczyszczono z O_2 i wysuszono nad P_2O_5. Uzyskany produkt w postaci czarnego proszku chłodzi się w strumieniu H_2 i przechowuje (ze względu na jego własności piroforyczne) w zatopionych ampułkach lub w słojach pod alkoholem.

3) Oczyszczanie Ni [3]. Nikiel uzyskany np. metodą Monda rozpuszcza się w HCl i uwalnia od Fe, Cu i Co za pomocą nadtlenku niklu. Resztki Cu usuwa się za pomocą H_2S. Następnie dodaje się H_3BO_3 i roztwór poddaje się elektrolizie przy użyciu anody platynowo-irydowej. Uzyskuje się osad o grubości warstwy 3 mm, dający się walcować i wyciągać w druty, o zawartości 99,99% Ni. Nie zawiera boru.

Niklawy azotan

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Niccolum nitricum — Азотнокислый никель, нитрат никеля — Nickel nitrate — Nickelnitrat

C. cz. 290,81

Własności

Szmaragdowozielone, jednoskośne kryształy, rozpływające się na wilgotnym powietrzu. Gęstość 2,05, tt. 56,7 °C. Ogrzane do temp. 105 °C tracą wodę całkowicie, a w wyższych temperaturach rozkładają się z wydzieleniem NiO. Rozpuszczają się w wodzie i alkoholu. W 100 g wody w temp. 0 °C rozpuszcza się 79,2 g $Ni(NO_3)_2$ [4].

---

[1]) Otrzymywanie $Ni(CO)_4$, p. np. W. L. Gilliland, A. A. Blanchard, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 234; F. Seel, p. Brauer, tłum. ros., str. 829; Vanino, t. I, str. 652.

[2]) O. Glemser, p. Brauer, tłum. ros., str. 707. Inne katalizatory niklowe, p. Supniewski, str. 602; T. P. Whaley, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 195.

[3]) M. Waehlert, p. van Arkel, str. 351.

[4]) Poradnik, str. 196.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia bezw. soli [1] podano poniżej:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,007	8	1,069	16	1,148	25	1,249
2	1,016	10	1,088	18	1,169	30	1,311
4	1,033	12	1,108	20	1,191	35	1,378
6	1,051	14	1,128				

Wymagania techniczne

	PN-57/C-80089		GOST 4055-48		B.D.H.	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
Zawartość głównego składnika min., %	98,0	98,0	98	98	98	99,0
pH 5-proc. roztworu					$\geqslant 3{,}5$	3,5—5,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,002	0,01	0,002	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,002
4) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,01	0,002	0 01		0,0005
5) ołów (Pb)					0,004	0,003
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,001
7) kobalt (Co)	0,1	0,3	0,1 [2])	0,3	0,0005	0,05
8) cynk (Zn)	0,01	0,05	0,01	0,05	0,0025	0,010
9) amon (NH_4)						0,10
10) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	0,5	0,2	0,5	0,1	0,10

Otrzymywanie [3]

1) Do zawiesiny 46 g $NiCO_3$ (cz.) w 140 ml wody stopniowo dodaje się 84 ml HNO_3 (1,4; cz.). Otrzymany roztwór odparowuje się do obj. 140 ml i chłodzi. Uzyskuje się 35—38 g preparatu cz. Z ługu pokrystalicznego można otrzymać jeszcze znaczną ilość kryształów.

2) Do 57,5 g $NiCl_2$ (cz. d. a. bez Co) dodaje się 50 ml wody i 90 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a.), otrzymany roztwór odparowuje na łaźni wodnej pod wyciągiem, a następnie praży na łaźni piaskowej w tyglu niklowym lub porcelanowym do temp. 500 °C. Otrzymany NiO przemywa się gorącą wodą, jeśli zawiera Cl^-, następnie dodaje 58 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a.), podgrzewa do rozpuszczenia się NiO i sączy. Przesącz odparowuje się do utworzenia się na powierzchni cienkiej warstewki kryształów i chłodzi. Uzyskuje się 100—120 g kryształów cz. d. a. bez Co.

3) Do ogrzanego do temp. 70—80 °C roztworu 400 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (cz.) w 800 ml wody dodaje się wodorotlenku niklowego (p. niżej) i miesza przez 2 godz. Kobalt strąca się w postaci $Co(OH)_3$. Roztwór sączy się i osad przemywa wodą. Przesącz i wodę z przemywania odparowuje się i krystalizuje.

Wodorotlenek niklowy otrzymuje się przez dodanie w 2 lub 3 porcjach 105 ml roztworu NaClO (zawierającego 60 g NaOH i 70 g aktywnego Cl w 1 l)

[1]) D'Ans i Lax, str. 804.
[2]) Preparat „bez kobaltu" zawiera najwyżej 0,002% Co.
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 426.

do roztworu 12 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 55 ml wody. Osad odsącza się i przemywa gorącą wodą w celu usunięcia Cl^-. Osad $Ni(OH)_3$ można przechowywać pod wodą najwyżej 2 dni.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Ni. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 10 ml stęż. H_2SO_4 i odparowuje prawie do sucha. Chłodzi się, osad rozpuszcza w 75 ml wody i dodaje 75 ml 35-proc. NH_4OH. Ogrzewa się do temp. 70 °C i w ciągu 90 min poddaje elektrolizie prądem o natężeniu 1,5—2 A, używając zważonej, pomiedziowanej katody platynowej. Katodę przemywa się wodą, potem acetonem, suszy i waży. Powinno się otrzymać co najmniej 19,78% Ni (= 98,0% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) [1].

2. Substancje nierozp. Roztwór wodny 25 g preparatu w 250 ml powinien być klarowny i barwy zielonej.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 5 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Kobalt. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza, dodaje 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), wstrząsa silnie i pozostawia do rozwarstwienia się. Dolną warstwę odrzuca się, górną zaś wytrząsa z 5 ml 1 m $(NH_4)_2HPO_4$ i 5 ml 7,5 m NH_4SCN, pozostawia do rozwarstwienia się i dolną warstwę przelewa do drugiego rozdzielacza (do oznaczania Fe). Niebieskie zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy w ten sam sposób postąpi się z roztworem zawierającym 0,025 mg Co^{2+}.

6. Żelazo. Roztwór w drugim rozdzielaczu (p. próba 5) rozcieńcza się wodą do 100 ml. Do 20 ml roztworu dodaje się 2 ml stęż. HCl i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 : 1), wstrząsa dobrze i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie górnej warstwy nie powinno być ciemniejsze od powstającego, gdy mieszaninę 20 ml wody zawierającej 0,01 mg Fe^{3+}, 2 ml 5 n HCl i 5 ml 7,5 m NH_4SCN ekstrahuje się 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego.

7. Metale ciężkie (Pb). Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 0,1 ml 5 n HCl i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Może pojawić się najwyżej bardzo słabe ściemnienie.

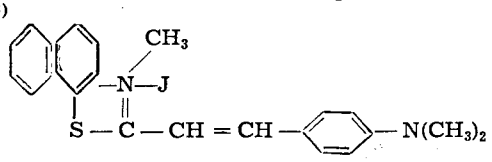
8. Cynk. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 200 ml wody i do 10 ml tego roztworu dodaje się 0,05 ml 7,5 m NH_4SCN, 0,25 ml 1 n H_2SO_4 i 0,4 ml 0,05-proc. roztworu metylojodku *para*dwumetyloaminostyrylo-β-naftiazolu [2] w bezw. alkoholu. Roztwór nie powinien wydawać się ani różowy, ani pomarańczowy w porównaniu z roztworem zawierającym 10 ml wody i te same odczynniki.

9. Metale alkaliczne i inne. Odparowuje się roztwór, pozostały po elektrolizie (p. próba 1), do sucha, słabo praży i osad waży. Osadu może być najwyżej 2 mg.

---

[1]) Roztwór pozostawia się do próby na zawartość metali alkalicznych.

[2])



Niklawy chlorek

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $NiCl_2$

Niccolum chloratum — Хлористый никель, хлорид никеля — Nickel chloride — Nickelchlorid

C. cz. 237,71 C. cz. 129,62

Własności

$NiCl_2$ tworzy żółty proszek lub kryształy o gęstości 3,52 (25 °C), sublimujące w temp. 993 ° i topniejące w temp. 1001 °C (w zatopionych rurach). Rozpuszczalne w wodzie i alkoholu.

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ są to zielone, jednoskośne kryształy, wietrzejące na suchym powietrzu, a rozpływające się na wilgotnym, rozp. w wodzie [1] i alkoholu.

Gęstość roztworów wodnych [2] w zależności od stężenia (w % wag. $NiCl_2$) podano poniżej:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,008	6	1,058	12	1,122	18	1,191
2	1,018	8	1,079	14	1 144	20	1,216
4	1,038	10	1,100	16	1,167		

Wymagania techniczne dla $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

	ZN-53/MPCh/BP-26[3]		GOST 4038-61			B.D.H.	Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ min., %	98,5	96	98,5	98,0	96,0	98	
pH 5-proc. roztworu						$\geqslant 3,5$	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substanc'e nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01		0,005
2) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
3) azotany (NO_3)			0,008	0,008	0,1		0,001
4) azot ogólny (N)	0,005	0,02					
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,005
6) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,003	wg przep.		0,005	0,004	0,001
7) cynk (Zn)	0,01	0,05	0,0025	0,01	0,05	0,0025	0,005
8) kobalt (Co)	0,05	0,2	0,002[4]	0,05[4]	0,2	0,0005	0,002
9) bar (Ba)						0,02	
10) miedź (Cu)			0,002	0,002	0,005		0,005
11) metale alkaliczne, wapń i magnez (siarczany)	0,2	0,5	0,005 0,03 0,005 0,0005	0,01 0,05 0,01 0,0005	0,02 (Mg) 0,08 (Na) 0,03 (Ca) 0,001 (K)	0,1	0,2

[1] Poradnik, str. 196.
[2] D'Ans i Lax, str. 804.
[3] Zgłoszono jako projekt PN.
[4] Preparat „bez Co" zawiera najwyżej 0,001% Co.

Otrzymywanie

1) Do 200 ml 25-proc. NH_4OH dodaje się[1] 100 g techn. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, mieszaninę wstrząsa i pozostawia na noc dla utlenienia się soli żelazawej. Sączy się i jeśli na powierzchni przesączu tworzy się brunatna błonka, pozostawia jeszcze na dobę. Do przesączu dodaje się 50 g NH_4Cl (cz.). W tych warunkach strąca się $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ w postaci niebieskofioletowego, drobnokrystalicznego proszku. Kryształy te odsącza się i przemywa roztworem 20 g NH_4Cl (cz. d. a.) w 100 ml NH_4OH (0,91), suszy i praży w niklowej parownicy w temp. 450 °C (*wyciąg!*), mieszając od czasu do czasu. Uzyskuje się 35 g bezw. $NiCl_2$ gatunku „cz. d. a. bez Co".

2) W celu otrzymania[1] wodzianu rozpuszcza się uzyskany poprzednio $NiCl_2$ w 90 ml wody i sączy. Do przesączu dodaje się 2 ml 10-proc. HCl (cz. d. a.), ogrzewa do wrzenia i po kropli dodaje 1—2 ml 3-proc. $BaCl_2$ w celu strącenia SO_4^{2-}. Roztwór sączy się i przesącz odparowuje do początku krystalizacji w temp. 75—80 °C. Po ochłodzeniu uzyskuje się ok. 30 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Z ługu pokrystalicznego można uzyskać jeszcze ok. 20 g soli. Razem uzyskuje się ok. 50 g preparatu „cz. d. a. bez Co". Wydajność ok. 92%.

3) Bezwodny $NiCl_2$ można także otrzymać z $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ przez działanie $SOCl_2$ (tak samo jak otrzymuje się $CdCl_2$, p. metoda b 2). Można także[2] $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ wysuszyć w temp. 150 °C w rurze do spalań, następnie ogrzać produkt reakcji w strumieniu HCl, zawierającego wolny Cl_2, do temp. 400 °C. W końcu rurę z jednej strony zatapia się i $NiCl_2$ sublimuje w wysokiej próżni w takiej temperaturze, która jeszcze nie zniszczy rury. Oczyszcza się od resztek HCl przez długotrwałe ogrzewanie do temp. 160 °C w wysokiej próżni nad KOH.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Ni. 2 g preparatu rozpuszcza się w 55 ml wody, dodaje 20 ml 5 n H_2SO_4 i 75 ml 35-proc. NH_4OH, ogrzewa do temp. 70 °C i poddaje elektrolizie, jak podano w badaniu czystości azotanu niklawego, str. 489. Powinno się otrzymać co najmniej 24,20% Ni (= 98,0% $NiCl_2 \cdot 6H_2O$).

2) Substancje nierozp., siarczany, kobalt, żelazo, metale ciężkie, cynk oraz metale alkaliczne, p. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

3. Bar. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4. Po upływie 1 godz nie powinno być zmętnienia ani osadu.

Niklawy octan

$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

Niccolum aceticum — Уксуснокислый никель, ацетат никеля — Nickel acetate — Nickelacetat

C. cz. 248,84

Własności

Szmaragdowozielone kryształy, pachnące kwasem octowym. Gęstość 1,744. Rozp. w wodzie (1 : 6), nierozp. w bezw. alkoholu. Roztwór wodny ogrzany szybko hydrolizuje.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 432.
[2]) W. Biltz i E. Birk: *Z. anorg. Chem.* **127**, 34 (1923).

Niklawy octan

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/01-814 Cz. d. a.	ZN-58/MPCh/01-814 Cz.	B. D. H. Cz.	Baker An. reag.	Rosin
Zawartość głównego składnika min., %	98,0	96,0	98—101		(98)
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02		0,005	0,010
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,003	0,001	0,003
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,04	0,005	0,020
4) metale ciężkie (Cu)	0,005	0,01		0,010	0,010
5) ołów (Pb)				0,003	0,005
6) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,02[1])	0,001	0,003
7) kobalt (Co)	0,1	0,2	0,4[1])	0,20	0,1
8) cynk (Zn)	0,02	0,05		0,02	0,03
9) azotany (NO_3)	0,002	0,01			0,03
10) azot ogólny (N)				0,005	
11) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	0,5		0,20	0,20

Otrzymywanie

Roztwór $Ni(OH)_2$ w CH_3COOH zatęża się i poddaje krystalizacji po ochłodzeniu.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość głównego składnika. 1,5—2 g preparatu rozpuszcza się i rozcieńcza wodą do 200 ml. 50 ml roztworu rozcieńcza się wodą do 200 ml, dodaje 1 g cytrynianu sodowego, ogrzewa do wrzenia i do wrzącego roztworu, mieszając, wlewa się roztwór 0,6 g dwumetyloglioksymu w 100 ml ciepłego alkoholu, następnie 5 ml stęż. NH_4OH i pozostawia na noc. Sączy się przez tygiel Goocha, osad przemywa gorącą wodą, potem 50-proc. alkoholem i suszy w temp. 110 °C do stałego ciężaru. Masa osadu × 0,8612 = masa $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody i 1 ml CH_3COOH lod. i ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Siarczany. Do przesączu z poprzedniej próby dodaje się 1 ml HCl, ogrzewa do wrzenia, dodaje 10 ml 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Jeśli jest osad, sączy się, przemywa i praży. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

4. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 2 ml HNO_3 i roztwór dzieli na 2 równe części. Do jednej części dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, ogrzewa do wrzenia, odstawia na 10 min, chłodzi, sączy (jeśli roztwór nie jest klarowny) i używa jako roztworu kontrolnego. Do drugiej części dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Jeżeli pojawi się zmętnienie, nie powinno być większe niż w roztworze kontrolnym po dodaniu 0,015 mg Cl^-.

5. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i mieszając wlewa do 10 ml 10-proc. NaOH, ogrzewa przez 15 min na łaźni wodnej, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i sączy. Do 5 ml przesączu dodaje się ok. 5 mg NaCl, 0,05 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i 5 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

6. Kobalt. Do roztworu 2 g preparatu w 30 ml wody dodaje się 1 ml 10-proc. KOH, następnie 2 ml CH_3COOH lod. i ogrzewa do wrzenia; wlewa się roztwór 5 g KNO_2 w 10 ml wody, miesza, umieszcza na 30 min na łaźni wodnej, a potem pozostawia

[1]) Preparat „bez Co" zawiera najwyżej 0,002% Co i 0,002% Fe.

na noc w temp. pokojowej. Sączy się przez mały tygiel sączący, przemywa małymi ilościami zimnego 5-proc. NH_4NO_3, zawierającego 1% CH_3COOH, do usunięcia NO_2^-. Tygiel umieszcza się w zlewce, w której strącano, dodaje 10 ml 0,1 n $KMnO_4$, potem 25 ml 10-proc. H_2SO_4 i tyle wody, aby pokryć tygiel. Ogrzewa się do temperatury ok. 50 °C, a gdy żółty osad rozpuści się, chłodzi, dodaje 1 g KJ i wydzielony J_2, odpowiadający nadmiarowi $KMnO_4$, miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Wyznacza się miano $KMnO_4$ względem 0,1 n $Na_2S_2O_3$, wykonując ślepą próbę z takimi samymi ilościami $KMnO_4$, H_2SO_4 i KJ i tak samo, jak poprzednio.Nie powinno się zużyć więcej niż 4,1 ml 0,1 n $KMnO_4$.

7. Miedź. Roztwór 1 g preparatu w 2 ml HCl rozcieńcza się wodą do 50 ml, dodaje 2 ml 1-proc. $HgCl_2$ i nasyca H_2S. Sączy się, osad przemywa wodą siarkowodorową, aż przesącz będzie bezbarwny, i praży sączek z osadem. Pozostałość rozpuszcza się, ogrzewając, w 0,5 ml HNO_3 i kilku kroplach wody, rozcieńcza do 10 ml i sączy (jeśli zachodzi potrzeba). W roztworze tym rozpuszcza się 1 g NH_4CH_3COO i dodaje 0,3 ml świeżego roztworu 5-proc. $K_4[Fe(CN)_6]$. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości 0,1 mg Cu^{2+} i te same ilości HNO_3, NH_4CH_3COO i $K_4[Fe(CN)_6]$.

8. Ołów. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 5 kropli CH_3COOH lod. i 1 ml 10-proc. K_2CrO_4. W ciągu 5 min nie powinno być osadu.

9. Żelazo. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 2 ml HCl i 5 kropli HNO_3. Roztwór ogrzewa się do wrzenia i dodaje tyle NH_4OH, aby rozpuścić strącający się początkowo osad. Sączy się i przemywa 2,5-proc. NH_4OH, aż przesącz będzie bezbarwny. Osad na sączku rozpuszcza się w 5 ml gorącego 20-proc. HCl i roztwór rozcieńcza do 40 ml. Do 20 ml dodaje się 1 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości 0,015 mg Fe^{3+}, 2 ml HCl, 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN.

10. Cynk. Roztwór 1 g preparatu w 40 ml wody powoli wlewa się do 20 ml gorącego 10-proc. NaOH, gotuje przez 2 min, a gdy ostygnie do temp. pokojowej, rozcieńcza do 80 ml i sączy. Do 30 ml przesączu dodaje się 10 ml wody siarkowodorowej. Po upływie 5 min roztwór nie powinien być bardziej mętny niż ślepa próba, którą wykonano z 10 ml 10-proc. NaOH, 20 ml wody i 10 ml wody siarkowodorowej.

11. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 95 ml wody, dodaje 5 ml stęż. NH_4OH, strąca nikiel za pomocą H_2S i sączy. 50 ml przesączu stęża się do ok. 10 ml, znowu sączy (jeśli zachodzi potrzeba), dodaje kilka kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

Niklawy siarczan

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$

Niccolum sulfuricum — Сернокислый никель, сульфат никеля — Nickel sulphate (sulfate) — Nickelsulfat

C. cz. 280,88

Własności

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ tworzy zielone, rombowe kryształy o gęstości 1,948. W temperaturze powyżej 31,5 °C krystalizuje $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, tworząc niebieskie, tetragonalne kryształy o gęstości 2,07, zmieniające w temp. 53,3 °C barwę na zieloną i układ na jednoskośny. Ogrzewane do temp. 103 °C tworzą

Niklawy siarczan

$NiSO_4 \cdot H_2O$, a prażone do temp. 280 °C tracą wodę całkowicie. Powstaje żółta, higroskopijna sól o gęstości 3,68. W 100 g wody w temp. 0 °C rozpuszcza się 27,2 g $NiSO_4$ [1].

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia (w % wag. $NiSO_4$)[2] jest następująca:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,009	6	1,063	12	1,133	16	1,183
2	1,020	8	1,085	14	1,158	18	1,209
4	1,042	10	1,109				

Wymagania techniczne

	PN-55/C-80076[3]		B.D.H.	Merck	GOST 4465-61		
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Ni min., %	20,3—22,4		20,7-21,9				20,3—22,4
pH 5-proc. roztworu			⩾4,0				
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02		0,005	0,005	0,005	0,02
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,003	0,001	0,001	0,002	0,01
3) azot całkowity (N)				0,001	0,001	0,02	0,02
4) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,01		0,005	0,002	0,002	0,005
5) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0005	0,004
6) kobalt (Co)	0,02	0,2	0.0005	0,002	0,002[4]	0,02[4]	0,2[4]
7) cynk (Zn)	0,01	0,05	0,0025	0,05	0,0025	0,005	0,05
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,5	0,2	0,2	0,002 0,01 0,0025 0,0005	0,01 0,01 0,01 0,0005	0,03 (Mg) 0,06 (Ca) 0,1 (Na) 0,0015 (K)
9) ołów (Pb)			0,004	0,001	wg przep.		0,005

Otrzymywanie [5]

1) Do roztworu 35 g $NiCl_2$ (cz. d. a. bez Co) w 80 ml wody dodaje się pod wyciągiem 18 ml stęż. H_2SO_4 (cz. d. a.). Ciecz silnie się rozgrzewa i wydziela się HCl. Roztwór odparowuje się do sucha, pozostałość praży na łaźni piaskowej, dodaje 150—200 ml wody, gotuje, aż sól rozpuści się, i sączy. Przesącz odparowuje się w temp. 70—75 °C do początku krystalizacji i chłodzi do temp. pokojowej. Z ługu pokrystalicznego otrzymuje się dodatkową ilość kryształów. Razem uzyskuje się 80 g preparatu „cz. d. a. bez Co" (80%).

2) Preparat ten można uzyskać także w ten sam sposób jak $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (cz. d. a. bez Co), p. metoda 3, str. 488.

---

[1] Poradnik, str. 196.
[2] D'Ans i Lax, str. 804.
[3] Wg TWT/FOCh/Odcz/5/60 preparat „cz. bez Co" zawiera najwyżej 0,002% Co. Inne wymagania bez zmiany.
[4] Preparaty „bez kobaltu" zawierają mniej niż 0,001% Co.
[5] Kariakin i Angiełow, str. 429.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Ni. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 75 ml wody, dodaje 75 ml 35-proc. NH_4OH, ogrzewa do temp. 70 °C i poddaje elektrolizie w ciągu 90 min prądem o natężeniu 1,5—2 A, używając pomiedziowanej platynowej katody. Katodę zmywa się wodą, potem acetonem, suszy i waży. Otrzymuje się 20,7 do 21,9% Ni (= 99 do 105% $NiSO_4 \cdot 7H_2O$).

2. Subst. nierozp., metale ciężkie, cynk, metale alkaliczne i inne. P. badanie $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, str. 489.

3. Chlorki. Bada się jak w przypadku $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ z tym, że bierze się 3 g preparatu.

4. Kobalt. Bada się jak w przypadku $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ z tym, że bierze się 5 g preparatu.

5. Żelazo. Bada się jak w przypadku $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ z tym, że wodny roztwór w drugim rozdzielaczu rozcieńcza się wodą do 200 ml. Dalsze postępowanie bez zmiany.

Niklawy tlenek

NiO

Niccolum monooxydatum — Закись никеля, окись никеля (II) — Nickel monoxide, nickelous oxide — Nickel(II) -oxyd, Nickelmonoxyd

C. cz. 74,71

Własności

Żółty proszek. Jeśli zawiera nieznaczny nadmiar tlenu, barwa jego staje się ciemnooliwkowozielona. Gęstość (oznaczana piknometrycznie) 6,67, tt. 1990 °C. W wodzie nie rozpuszcza się. W kwasach, szczególnie w HNO_3, i NH_4OH rozpuszcza się tym łatwiej, im niższa była temperatura, w jakiej go otrzymano.

Daje się łatwo redukować za pomocą H_2, C, CO (w tym ostatnim przypadku już w temp. 120 °C).

Wymagania techniczne

	Baker	TY MXII OPY 61-56
Gatunek	An. reag.	Cz.
Zawartość NiO min., %	99,0	77,2 (Ni)
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) związki azotu (N)	0,005	
2) chlorki (Cl)	0,005	
3) siarczany (SO_4)	0,010	0,3
4) ołów (Pb)	0,005	
5) miedź (Cu)	0,02	0,02
6) kobalt (Co)	0,20	
7) żelazo (Fe)	0,010	0,01
8) cynk (Zn)	0,020	
9) substancje nierozp. w HCl		0,05
10) substancje niestrąc. przez $(NH_4)_2S$ (SO_4)	0,20	1,1

Otrzymywanie [1]

1) Węglan lub azotan niklawy ogrzewa się w platynowym tyglu przez 6 godz do temp. 1000—1100 °C i produkt reakcji oziębia się strumieniem N_2 nie zawierającym tlenu. Przy oziębianiu na powietrzu tworzy się ciemna powierzchniowa warstewka, którą można przeprowadzić w żółtą przez redukcję wodorem w temp. 100 °C.

2) Strącony węglan niklawy umieszcza się w groszkowatym naczyniu do reakcji rozkładu, usuwa z niego powietrze azotem nie zawierającym O_2, a następnie w temp. 100 °C usuwa gazy za pomocą pompy wytwarzającej wysoką próżnię. W wysokiej próżni rozkłada się w ciągu 90 min w temp. 350 °C.

3) Otrzymywanie NiO osadzonego na pumeksie [2].

Niklawy węglan (zasadowy)

Skład nieokreślony

Niccolum carbonicum basicum — Основной углекислый никель, основной карбонат никеля — Nickel carbonate basic — Basisches Nickelcarbonat

Własności

Zielony proszek, nierozp. w wodzie, rozp. w amoniaku i rozc. kwasach.

Wymagania techniczne

	PN-55/C-80560[3]		GOST 4466-48		B. D. H.	Merck	Rosin
Gatunek	Cz d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Bez Co	LAB	
Przybliżony wzór	$NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$		$NiCO_3 \cdot xNi(OH)_2$		$NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$		
Zawartość Ni min., %	45,0	40,0	44	40	38—46	47	44
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						-	
1) substancje nierozp. w HCl	0,01	0,02	0,01	0,02			0,010
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,003	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,01	0,05	0,05	0,01	0,030
4) azotany (NO_3)							0,05
5) węglany alkaliczne (Na_2CO_3)							0,10
6) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,005	0,01		0,002	0,005
7) miedź (Cu)						0,003	0,020
8) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,001	0,002	0,004	0,005	0,01
9) kobalt (Co)	0,05	0,3	0,05[4]	0,3[4]	0,002	0,02	0,20
10) cynk (Zn)	0,05	0,05	0,05	0,05		0,1	0,05
11) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,4	0,7	0,4	0,7		0,3	0,3

[1] O. Glemser, p. Brauer, tłum. ros., str. 709.

[2] Supniewski, Preparatyka str. 606.

[3] Wg TWT/FOCh/Odcz./60/56 preparat „cz. d. a. bez Co" może zawierać najwyżej 0,002% Co i 0,001% Fe. Inne wymagania jak wg PN.

[4] Preparaty „bez Co" zawierają poniżej 0,002% Co.

Otrzymywanie [1]

Do wrzącego roztworu 100 g Na_2CO_3 (cz. d. a.) w 400 ml wody wlewa się ogrzany do wrzenia roztwór 100 g $NiCl_2$ (cz. d. a. bez Co). Odczyn roztworu powinien być zasadowy. Osad odsącza się, przemywa gorącą wodą do usunięcia chlorków i suszy w temperaturze nie przekraczającej 40 °C. Suchy preparat ponownie przemywa się gorącą wodą, usuwając resztki chlorków. Suszy się w temp. 25—30 °C. Uzyskuje się 90 g preparatu „cz. d. a. bez kobaltu".

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Ni. 1 g preparatu rozpuszcza się ostrożnie w 15 ml 10-proc. HCl i ogrzewa, jeśli zachodzi potrzeba. Sączy się i osad przemywa gorącą wodą, aż woda z przemywania będzie bezbarwna. Przesącz i wody z przemywania rozcieńcza się do 200 ml i miesza. 50 ml roztworu rozcieńcza się wodą do 200 ml, dodaje 1,5 g cytrynianu sodowego i pastępuje dalej, jak przy oznaczaniu zawartości Ni w octanie niklawym. Masa osadu × 0,2032 = masie Ni.

2. Substancje nierozp. w HCl. Do zawiesiny 10 g preparatu w 80 ml wody dodaje się 25 ml HCl i przez 1 godz ogrzewa na łaźni wodnej. Osad odsącza się, przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 1,0 mg.

3. Siarczany. Przesącz z poprzedniej próby ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia do następnego dnia. Jeśli jest osad, sączy się, przemywa i praży. Osadu może być najwyżej 7,5 mg.

4. Chlorki. Oznacza się jak w przypadku octanu niklawego z tym, że bierze się 0,4 g preparatu, a do roztworu kontrolnego dodaje 0,01 mg Cl^-.

5. Azotany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i 1 ml HCl. Dalej postępuje się, jak w przypadku octanu niklawego (z tym, że nie dodaje się NaCl) zaczynając od słów „i mieszając".

6. Węglany alkaliczne. Gotuje się 2 g preparatu z 50 ml wody przez 10 min, chłodzi, rozcieńcza do 40 ml, miesza i sączy. Do 20 ml przesączu dodaje się kroplę oranżu metylowego. Żółte zabarwienie powinno przejść w różowe po dodaniu najwyżej 0,2 ml 0,1 n HCl.

7. Kobalt. Roztwór 1 g preparatu w 25 ml wody i 4 ml CH_3COOH lod. ogrzewa się do wrzenia, następnie wlewa roztwór 5 g KNO_2 w 10 ml wody i postępuje dalej, jak w przypadku octanu niklawego.

8. Miedź. Ogrzewa się 2 g preparatu z 20 ml wody, dodaje HCl do rozpuszczenia się i rozcieńcza wodą do 20 ml (*roztwór R*).

Z 5,0 ml roztworu R postępuje się, jak z 1 g preparatu przy badaniu octanu niklawego.

9. Żelazo. Do 10 ml roztworu R dodaje się 1,5 ml HCl i 5 kropli HNO_3. Roztwór ogrzewa się do wrzenia i dodaje tyle NH_4OH, aby rozpuścić tworzący się początkowo osad. Sączy się, osad przemywa 2,5-proc. NH_4OH, aż przesącz będzie bezbarwny. Osad na sączku rozpuszcza się w 5 ml gorącego 20-proc. HCl i roztwór rozcieńcza do 50 ml. Do 10 ml dodaje się 2 ml HCl i znowu rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w 50 ml 0,02 mg Fe^{3+} i 2 ml HCl, do którego dodano te same ilości $(NH_4)_2S_2O_8$ i NH_4SCN.

10. Ołów. 10 ml wody ogrzewa się z 1 g preparatu i dodaje HCl w ilości wystarczającej do rozpuszczenia. Chłodzi się, dodaje 1 g octanu sodowego, rozcieńcza do

[1] Kariakin i Angiełow, str. 431. Otrzymywanie $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ — O. Glemser, p. Brauer, tłum. ros., str. 713.

10 ml i sączy. Do przesączu dodaje się 5 kropli CH_3COOH lod. i 1 ml 10-proc. K_2CrO_4. W ciągu 5 min nie może być zmętnienia.

11. Cynk. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody i w wystarczającej ilości HCl (do rozpuszczenia). Ogrzewa się do wrzenia i mieszając powoli wlewa 20 ml gorącego 10-proc. NaOH. Gotuje się przez 2 min, chłodzi, rozcieńcza do 80 ml i sączy. Do 40 ml przesączu dodaje się 10 ml wody siarkowodorowej. Po upływie 5 min roztwór nie powinien być bardziej mętny niż w próbie, do której użyto 15 ml 10-proc. NaOH, 25 ml wody i 10 ml wody siarkowodorowej.

12. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Ogrzewa się 20 ml wody z 2 g preparatu i ostrożnie dodaje 5 ml HCl. Dodaje się tyle NH_4OH, aby rozpuścić osad tworzący się na początku. Rozcieńcza się do 100 ml, strąca Ni siarkowodorem i sączy. 50 ml przesączu stęża się do ok. 10 ml, sączy (jeśli jest mętny), dodaje 2 krople H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 3,0 mg.

Niklawy wodorotlenek

$Ni(OH)_2$

Niccolum hydroxydatum — Гидрат закиси никеля — Nickel hydroxide — Nickel(II)-hydroxyd

C. cz. 92,72

Własności

Zielony, krystaliczny proszek o gęstości 3,65. W temp. 230 °C zaczyna się rozkładać na NiO i H_2O, lecz powstały NiO traci resztki wody dopiero po wyprażeniu. Rozpuszcza się w kwasach, amoniaku i roztworach soli amonowych.

Wymagania techniczne (dla $Ni(OH)_2 \cdot 0{,}25H_2O$)

Gatunek	TY ГКХ 149-59 Cz.
Zawartość Ni min., %	60
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w HCl	0,2
2) siarczany (SO_4)	0,02
3) żelazo (Fe)	0,005
4) azot ogólny (N)	0,03

Otrzymywanie [1]

25 g KOH (bez węglanów) rozpuszcza się w 250 ml wody nie zawierającej CO_2 i silnie mieszając wlewa po kropli do ogrzanego do temperatury ok. 35 °C roztworu 60 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 250 ml wody. Osad kilka razy przemywa się przez dekantancję, biorąc za każdym razem 5 l wody nie zawierającej CO_2, aż zniknie odczyn zasadowy. Następnie jeden raz przemywa się 5 l wody nie zawierającej CO_2, lecz z dodatkiem małej ilości amoniaku,

[1] O. Glemser, p. Brauer, tłum. ros., str. 709.

a potem porcjami wody po 5 l, aż usunie się jony K i NO_3. W końcu odsącza się i suszy w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4.

Preparat zawiera jeszcze ok. 1 mol zaadsorbowanej wody, którą można usunąć przez ogrzewanie do temp. 200 °C. Nie zaleca się stosowania $NiCl_2$ lub $NiSO_4$ do otrzymywania $Ni(OH)_2$, gdyż trudno jest usunąć z osadu jony Cl lub SO_4.

Niklowy tlenek

Ni_2O_3

Niccolum trioxydatum — Окись никеля, оксид никеля (III) — Nickel sesquioxide, nickelic oxide — Nickel(III)-oxyd, Dinickeltrioxyd

C. cz. 165,42

Własności

Szaroczarny proszek o gęstości 4,83, rozkładający się powyżej temp. 600 °C na NiO i tlen. W wodzie nierozp. Rozpuszcza się w gorącym HCl z wydzieleniem Cl_2 oraz w gorących HNO_3 i H_2SO_4 z wydzieleniem O_2.

Wymagania techniczne (dla $Ni_2O_3 \cdot nH_2O$)

	ZN-58/MPCh/N-826	GOST 4331-48
Gatunek	Cz.	Cz.
Zawartość Ni min., %	56—64,0	60,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl	0,2	0,2
2) chlorki (Cl)	0,025	0,01
3) siarka ogólna (SO_4)	0,03	0,05
4) azotany (NO_3)	0,05	0,05
5) metale ciężkie (Cu)	0,01	0,01
6) żelazo (Fe)	0,003	0,003
7) kobalt (Co)	0,2	0,2
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,3	0,3

Otrzymywanie [1]

Do przesączonego roztworu 330 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz. d. a. bez Co) w wodzie wlewa się 200 ml 30-proc. NaOH[2]. Następnie mieszając stopniowo wlewa się 500—600 ml roztworu NaClO (p. otrzymywanie). Mieszaninę pozostawia się do następnego dnia, sączy i osad przemywa gorącą wodą (2—2,5 l) do usunięcia chlorków, suszy w temp. 100 °C, ponownie przemywa gorącą wodą (4—5 l) i suszy w temp. 130 °C. Uzyskuje się 100 g preparatu cz. (90%).

[1] Kariakin i Angiełow, str. 428. Otrzymywanie NiO(OH) — O. Glemser, p. Brauer, tłum. ros., str. 709.

[2] 500 g NaOH (cz.) rozpuszcza się w 1 l wody, pozostawia na kilka dni, przezroczysty roztwór zlewa znad osadu i rozcieńcza wodą do gęstości $d = 1{,}332$.

Nitrozylosiarkowy kwas

$(NO)HSO_4$

(Kryształy komorowe)

Acidum nitrosulfonicum — Нитрозилсерная (нитросульфоновая) кислота — Nitrosylsulfuric acid, nitrosulfonic acid, nitrose — Nitrosylschwefelsäure, Nitrosylhydrogensulfat, Bleikammerkristalle

C. cz. 127,08

Własności

Białe kryształy, topniejące w temp. 73,5 °C, rozkładające się na wilgotnym powietrzu oraz w wodzie, rozp. w stęż. H_2SO_4. Barwią skórę na żółto.

Otrzymywanie [1) 2)]

Przez płuczkę (lub kolbę) z czystym, dymiącym HNO_3 (1,60), chłodzoną za pomocą mieszaniny soli i lodu, przepuszcza się powoli starannie osuszony SO_2. Ponieważ reakcja jest egzotermiczna, należy tak regulować szybkość strumienia SO_2, aby temperatura nie przekroczyła 5 °C! SO_2 przepuszcza się dopóty, dopóki nie utworzy się gęsta papka kryształów preparatu. Kryształy te szybko odsącza się przez szklany tygiel sączący, przemywa lod. kwasem octowym oraz CCl_4 i suszy na talerzu glinianym w eksykatorze nad P_2O_5.

Nitrozylu chlorek

$NOCl$

(Tlenochlorek azotu)

Nitrosylum chloratum — Нитрозил хлористый — Nitrosyl chloride — Nitrosylchlorid

C. cz. 65,46

Własności

Żółty gaz albo żółtoczerwona ciecz, wrząca w temp. —5,5 °C, lub jasnokrwistoczerwone kryształy, topniejące w temp. —61,5 °C. Gęstość gazu 2,99 g/l (w war. norm.), gęstość cieczy 1,417 (—12 °C). Temp. kryt. 167 °C. Nieco wrażliwy na światło. W wodzie rozkłada się. Rozpuszcza się w dymiącym H_2SO_4. Silnie działa na skórę i błony śluzowe. Działa również na smar do kurków.

Otrzymywanie

1) Przez 200 m dymiącego HNO_3 (1,60), znajdującego [2)] się w rurze w kształcie probówki o poj. 350 ml i chłodzonego mieszaniną soli i lodu,

[1)] G. H. Coleman, G. A. Lillis i G. E. Goheen, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 55.
[2)] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 367.

przepuszcza się suchy, gazowy SO_2 dość szybko, lecz tak, aby temperatura cieczy nie przekroczyła 5 °C. Po 6—8 godz kryształy tworzą zbitą masę, nad którą znajduje się warstwa ciemnej cieczy. Usuwa się rurkę doprowadzającą SO_2, ciecz dekantuje, a kryształy $(NO)HSO_4$ z resztką cieczy przenosi jeszcze zimne do kolby destylacyjnej, dodaje 35 ml stęż. H_2SO_4 i rurką sięgającą prawie dna kolby wprowadza suche powietrze, którym usuwa się tlenki azotu. Kolbę podgrzewa się na łaźni wodnej, której temperatura stopniowo wzrasta do 100 °C (30—40 min). Gdy znikną tlenki azotu, przepuszcza się powietrze jeszcze przez 1 godz (łącznie 3—4 godz). Temperaturę łaźni obniża się do 55 °C, a boczną rurkę kolby łączy z naczyńkiem kondensacyjnym chłodzonym do temp. —45 °C mieszaniną acetonu i stałego CO_2. Przez ciecz w kolbie przepuszcza się suchy, gazowy HCl z szybkością 300 pęcherzyków na minutę. Zachodzi reakcja $(NO)HSO_4 + HCl = NOCl + H_2SO_4$ i po 2 godz w odbieralniku jest już 30 ml cieczy. Po upływie jeszcze jednej godziny przybywa 3—4 ml cieczy. Ponieważ produkt zawiera dużo HCl, należy go oczyścić. Ciecz przelewa się do kolbki kulistej, chłodzonej do temp. —45 °C, nakłada chłodnicę zwrotną również chłodzoną do temp. —45 °C i połączoną z odbieralnikiem. Czynności te należy tak wykonywać, aby wilgoć nie dostała się do aparatury. Pod kolbę podstawia się łaźnię wodną o temp. 20 °C. Ciecz wrze i skrapla się z powrotem, tracąc jednak HCl. Po 30 min podwyższa się temperaturę cieczy w chłodnicy do —5 °C (przez częściowe usunięcie zimnego acetonu i dodanie ciepłego), odbieralnik chłodzi mieszaniną acetonu i CO_2 i przedestylowuje NOCl, odrzucając pierwsze 3—4 ml destylatu. W czasie destylacji temperatura chłodnicy powinna wynosić —5 °C.

Uzyskuje się 27 ml prawie czystego NOCl, który w razie potrzeby można jeszcze raz przedestylować.

2) 127 g $(NO)HSO_4$ miesza się[1] z 58,5 g dobrze wysuszonego NaCl i ogrzewa na łaźni wodnej, zbierając produkt reakcji w naczyńku kondensacyjnym. Zamiast $(NO)HSO_4$ można użyć masy otrzymanej w ten sposób, że N_2O_3 (np. z As_2O_3 i HNO_3) po osuszeniu chlorkiem wapniowym wprowadza się do stęż. H_2SO_4. Otrzymaną masę miesza się z suchym NaCl. Można też SO_2 wprowadzić do dymiącego HNO_3 (p. metoda 1) i uzyskany kwas nitrozylosiarkowy zmieszać z NaCl. Produkt reakcji należy oczyścić, jak podano w metodzie 1.

3) Przepuszcza[2] się NO_2 przez pionową rurę o długości 60 cm napełnioną stałym KCl zawierającym ok. 2,4% wilgoci: $KCl + 2\,NO_2 = KNO_3 + NOCl$. W ciągu 3 godz przepuszcza się 20 ml ciekłego NO_2. Przebieg reakcji łatwo jest śledzić po przesuwaniu się ostrej powierzchni granicznej. Produkt reakcji oczyszcza się przez destylację.

4) Do 600 ml stęż. HCl wlewa[3] się z wkraplacza pod ciśnieniem 100 mm Hg cienkim strumieniem roztwór 103,5 g $NaNO_2$ w ok. 150 ml wody. Powstający NOCl po przejściu przez rurki ze stałym $NaNO_2$, ze stałym KCl zawierającym ok. 2,4% wilgoci i z bezwodnym $CaCl_2$ skrapla się w naczyńku kondensacyjnym. Oczyszcza się, jak podano w metodzie 1.

---

[1] W. A. Tilden: *J. Chem. Soc. [London]* **27**, 630 (1874).
[2] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 458.
[3] J. R. Morton i H. W. Wilcox, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 48.

Ołowiawo-ołowiowy tlenek

Pb_3O_4

(Minia, ołowian ołowiawy)

Plumbum oxydatum rubrum, minium — Свинцовый сурик, ортоплюмбат свинца — Lead oxide red, red lead, minium — Mennige, Plumboplumbat, Blei(II, IV)-oxyd

C. cz. 685,57

Własności

Jasnoczerwony lub brunatnawoczerwony, ciężki (gęstość 9,07) proszek rozkładający się powyżej temp. 500 °C z wydzieleniem O_2. Nie rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszcza się w CH_3COOH lod. wziętym w nadmiarze i w gorącym HCl (z wydzieleniem Cl_2). Kwas azotowy rozkłada go. *Trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY ИРЕА[1])		Baker	WWT (1962)	
	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Pb_3O_4 min., %	90	90	97,0	98,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje rozp. w H_2O			0,050	0,05	0,3
2) substancje nierozp. w HNO_3	0,1	0,3	0,030	0,03	0,3
3) mangan (Mn)	0,0003	0,0005	0,0001	0,0001	0,001
4) węglany (C)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,02
5) substancje niestrącalne H_2S	0,1	0,3		[2])	

Otrzymywanie

W płaskiej parownicy platynowej [1) 3)] ogrzewa się do słaboczerwonego żaru czysty $PbCO_3$, równocześnie mieszając platynową łopatką. Po rozkładzie węglanu zaczyna się utlenianie PbO. Po kilku godzinach przeprowadza się próbę na zawartość Pb_3O_4. W tym celu próbkę preparatu (np. 0,3 g) umieszcza się w kolbce, dodaje 1 ml CH_3COOH, 10 ml wody i po kropli 4 ml 20-proc.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 510.
[2]) Oprócz tego do 0,002% Cl i po 0,005% SO_4 i NO_3 (tylko w gatunku cz. d. a.).
[3]) L. Vanino, t. I, str. 606.

KJ i wstrząsa. Pb_3O_4 rozpuszcza się z wydzieleniem J_2, który oznacza się za pomocą 0,1n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ = 0,03428 g Pb_3O_4.

Gdy zawartość Pb_3O_4 nie zmienia się, gotuje się preparat kilka razy z 10-proc. $Pb(CH_3COO)_2$, dekantuje (gorący), sączy i przemywa gorącą wodą.

2) 500 g drobno roztartego PbO (cz.) miesza się[1] i praży w temp. 445—480 °C w parownicy. Prażenie trwa 15—20 godz. Otrzymany produkt bada się, jak podano w metodzie 1. Uzyskuje się 530 g preparatu cz. d. a. o zawartości 92% Pb_3O_4.

3) Krystaliczny preparat uzyskuje się w wyniku reakcji[2]

$$2\,K_2Pb(OH)_4 + K_2Pb(OH)_6 \xrightarrow{KOH} Pb_3O_4 + 6\,KOH + 4\,H_2O$$

$K_2Pb(OH)_6$ otrzymuje się[3] metodą elektrochemiczną. 18,5 g PbO (cz. d. a.) rozpuszcza się w 300 ml wrzącego, 13n KOH, sączy przez szklany filtr 17G4 i chłodzi w atmosferze CO_2. Roztwór $K_2Pb(OH)_4$ poddaje się natychmiast elektrolizie w naczyniu szczelnie przykrytym płytką szklaną z otworami na termometr, mieszadło, rurkę odprowadzającą gaz i przewody. Otrzymany roztwór wlewa się do części anodowej, oddzielonej glinianą przegrodą od części katodowej, w której jest stęż. roztwór KOH. Elektrodami są blaszki z czystej platyny (5 × 5 cm). Temp. pokojowa. Gęstość prądu 0,02—0,03 A/cm^2.

Wydzielają się białe kryształy. Gdy opadną, usuwa się znad nich ciecz lewarem, kryształy zalewa bezw. alkoholem, zmywa alkoholem kryształy i ciecz do niedużego naczynia i kilka razy miesza z bezw. alkoholem, aż alkohol będzie miał odczyn obojętny. Suszy się w eksykatorze próżniowym.

Przyrządza się 0,1 m $K_2Pb(OH)_6$ i doprowadza stężenie KOH do ok. 9 moli/litr. Równocześnie przyrządza się podwójną ilość 0,1 m $K_2Pb(OH)_4$, również z zawartością KOH ok. 9 moli/litr. W tym celu z odpowiedniej ilości roztworu $Pb(CH_3COO)_2$ strąca się $Pb(OH)_2$ za pomocą KOH, osad odsącza, przemywa wodą do odczynu obojętnego i rozpuszcza w stęż. KOH. Wszystkie te czynności należy wykonywać szybko ze względu na małą trwałość roztworów.

Roztwory miesza się ze sobą (w stos. 1 : 2) i pozostawia w temp. pokojowej do krystalizacji. Po pewnym czasie zaczyna się wydzielać Pb_3O_4 i wydziela się przez kilka dni. Na dnie naczynia zbiera się drobny proszek krystaliczny. Na ścianach (i na wacie szklanej, jeśli doda się jej do naczynia) osiadają liczne większe kryształy. Po skończonej krystalizacji usuwa się ciecz przez dekantację i osad odsącza na filtrze szklanym. Przemywa się bezw. alkoholem, aż przesącz będzie obojętny, i suszy w eksykatorze próżniowym nad KOH. Otrzymany preparat jest cz. d. a.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość Pb_3O_4. Do 50 ml 0,1 n $H_2C_2O_4$ i 25 ml HNO_3 (1,151) w porcelanowej parownicy dodaje się 1 g Pb_3O_4 i ogrzewa do rozpuszczenia. Roztwór zobojętnia się ługiem sodowym (1,3), rozcieńcza 200 ml wody, zakwasza 10 ml H_2SO_4 (1,84) i ogrzaną do temp. 80 °C mieszaninę miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ do pojawienia się słaborożowego zabarwienia. 1 ml 0,1 n $H_2C_2O_4$ = 0,03428 g Pb_3O_4.

2. Substancje rozp. 2 g Pb_3O_4 wstrząsa się z 50 ml wody, przez 5 min gotuje, rozcieńcza do 50 ml i sączy. Z 25 ml przesączu po odparowaniu i wysuszeniu w temp. 105 °C może pozostać maks. 1 mg osadu.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 510.
[2] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 671.
[3] M. Scholder, p. Brauer, tłum. ros., str. 771 lub t. II, str. 1470. Tę substancję można także otrzymać stosując Pb $(CH_3COO)_4$, p. R. Scholder, *loc. cit.*

3. Substancje nierozp. w HNO_3. 2 g preparatu ogrzewa się z 40 ml wody i 3 ml HNO_3 (1,30), dodaje kroplami 30-proc. H_2O_2 do rozpuszczenia się Pb_3O_4, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 3 mg.

4. Chlorki. 0,2 g preparatu ogrzewa się z 19 ml wody i 1 ml 9-proc. HNO_3, rozpuszcza, dodając kroplami 30-proc. H_2O_2, i chłodzi. Po dodaniu 0,1 n $AgNO_3$ nie powinno być zmętnienia w ciągu 5 min.

5. Siarczany. 5 g preparatu przez 1 godz ogrzewa się na łaźni wodnej z 20 ml roztworu 10 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ w 100 ml wody często wstrząsając, chłodzi, sączy, przesącz zobojętnia HCl, dodaje 1 ml HCl (1,19), zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml 5-proc. $BaCl_2$. W ciągu 30 min nie powinno być zmętnienia.

6. Azotany. 2 g preparatu wstrząsa się z 20 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i sączy; do 10 ml przesączu dodaje 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga (p. str. 33) i 10 ml stęż. H_2SO_4, wstrząsa i pozostawia na 5 min. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć.

7. Węglany alkaliczne. 1 g preparatu przez 5 min wytrząsa się z 30 ml wygotowanej wody, sączy, 15 ml przesączu miesza z 5 ml 5-proc. $Ba(OH)_2$ i przechowuje w zamkniętym naczyniu. Po 5 min może być maks. słabe zmętnienie.

8. Substancje niestrącalne przez H_2S. 1 g preparatu ogrzewa się z 15 ml wody i 6 ml 9-proc. HNO_3, rozpuszcza dodając kroplami 30-proc. H_2O_2, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza się w 1 ml 32,5-proc. CH_3COOH i 99 ml wody, strąca Pb za pomocą H_2S i sączy. Osadu po odparowaniu 50 ml przesączu i wyprażeniu powinno być maks. 3 mg.

9. Substancje lotne. Po wysuszeniu 1 g preparatu w temp. 105 °C strata masy może wynosić maks. 1 mg.

10. Mangan. 2 g preparatu ogrzewa się w porcelanowej parownicy z 10 ml 9-proc. HNO_3 i rozpuszcza dodając kroplami perhydrol; wlewa się 2 ml stęż. H_2SO_4, odparowuje do pojawienia się białych dymów, dodaje 20 ml wody i przez 30 min utrzymuje temp. 0 °C. Następnie sączy się, przesącz odparowuje do sucha, słabo praży, dodaje 10 ml 9-proc. HNO_3 i 0,5 g $NaBiO_3$, miesza i po 5 min sączy przez szklany sączek. Przesącz może być najwyżej różowy, lecz nie czerwony.

Ołowiawy azotan

$Pb(NO_3)_2$

Plumbum nitricum — Азотнокислый свинец, нитрат свинца (II) — Lead nitrate — Bleinitrat

C. cz. 331,20

Własności

Białe lub bezbarwne, przeświecające kryształy o gęstości 4,53, rozkładające się po ogrzaniu powyżej temp. 200 °C na PbO, NO_2 i O_2. W wodzie dobrze rozp., rozp. w metanolu, mało rozpuszczają się w bezw. alkoholu (1 g w 2500 ml). *Trujące.*

Rozpuszczalność [1] $Pb(NO_3)_2$ w gramach na 100 g wody podano [2] poniżej

Temp., °C	0	20	40	60	80	100
$Pb(NO_3)_2$, g	36,4	52,2	69,4	88,0	107,5	127,3

[1] Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 151.
[2] D'Ans i Lax, str. 938.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80274[1]) Cz. d. a.	PN-/C-80274[1]) Cz.	B. D. H. AnalaR	Riedel de Haën zur Anal
Zawartość $Pb(NO_3)_2$ min., %	99,0	98,0		
pH 5-proc. roztworu			⩾3,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02		0,005
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,01	0,001
3) miedź (Cu)	0,0005	0,001	0,001	0,002
4) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,001	0,001
5) straty suszenia	1,5	2,5		
6) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,05	0,1	0,1	0,1

Otrzymywanie [2])

1) 100 g granulowanego Pb rozpuszcza się w 125 ml HNO_3 (1,4. cz. d. a.), ogrzewając na początku. Po ochłodzeniu strąca się drobnokrystaliczny $Pb(NO_3)_2$. Kryształy przemywa się 2—3 razy stęż. HNO_3, sączy (szklany filtr) i przekrystalizowuje, rozpuszczając 150 g preparatu w 110 ml gorącej wody. W celu lepszego oczyszczenia dodaje się NH_4OH (0,91) do pojawienia się trwałego zmętnienia, w roztworze zanurza płytkę ołowianą na 10—15 min i lekko ogrzewa. Szybko sączy się i chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa 10—20 ml wody i suszy w temp. 80 °C. Uzyskuje się 140—145 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 90%.

2) Z techn. $Pb(NO_3)_2$ przez przekrystalizowanie i oczyszczenie za pomocą Pb otrzymuje się preparat cz. d. a.

3) Chemicznie czysty preparat. Rozpuszcza się 150 g $Pb(NO_3)_2$ (cz. d. a.) w 150 ml wody (ogrzewając), przesącza, dodaje do przesączu 2 ml HNO_3 (1,4. ch. cz.) i chłodzi. Kryształy odsącza się i suszy. Uzyskuje się 65 g preparatu.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nierozp. 25 g preparatu rozpuszcza się i rozcieńcza wodą do 250 ml. Roztwór powinien być przezroczysty i bezbarwny.

2. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie może być większa niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

3. Miedź. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 10 ml 0,01-proc. roztworu dwubenzylodwutiokarbaminianu cynkowego w CCl_4 i wstrząsa przez 2 min. Żółte zabarwienie warstwy org. (CCl_4) nie może być ciemniejsze od zabarwienia takiej warstwy, gdy 10 ml roztworu wspomnianego odczynnika doda się do 20 ml wody zawierającej 0,005 mg Cu^{2+}.

4. Żelazo. Do roztworu 1 g preparatu w 5 ml wody dodaje się 3 ml 5 n H_2SO_4 i roztwór sączy; do 4 ml przesączu dodaje się 5 ml wody, 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Dla otrzymania takiego samego zabarwienia w górnej warstwie nie powinno się dodać więcej niż 0,005 g Fe^{3+} do ślepej próby.

[1]) Wymagania wg GOST 4236-48 są takie same z tym, że w preparacie cz. zawartość żelaza może wynosić do 0,005%.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 470.

5. *Metale alkaliczne.* 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 2 g octanu amonowego i 5 ml 5 n CH_3COOH i strąca Pb siarkowodorem. Sączy się, przesącz odparowuje do sucha, dodaje 2 krople H_2SO_4 i praży. Osadu może być najwyżej 5 mg.

Ołowiawy chlorek

$PbCl_2$

Plumbum chloratum — Хлористый свинец, хлорид свинца (II) — Lead chloride — Bleichlorid

C. cz. 278,10

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 5,85, i tt. 501 °C. W wodzie [1] mało rozp. Rozpuszcza się w roztworach NH_4Cl, NH_4NO_3, wodorotlenków alkalicznych. W obecności HCl (do stężenia ok. 10-proc.) rozpuszczalność zmniejsza się, przy większych stężeniach HCl zwiększa się. *Trujący.*

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [2] podano poniżej:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
0,1	0,99954	0,4	1,00230	0,6	1,00414	0,8	1,00598
0,2	1,00046	0,5	1,00320	0,7	1,00506	0,9	1,00690
0,3	1,00138						

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-53/MPCh/BP-15 [3] Cz. d. a.	ZN-53/MPCh/BP-15 [3] Cz.	Rosin
Zawartość $PbCl_2$ min., %	99,5	98,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,05	0,1	ślad
2) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	
3) azotany (NO_3)			0,005
4) azot ogólny (N)	0,01	0,02	
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,001
6) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,01	0,02	0,05

Otrzymywanie [4] preparatu cz. d. a.

1) W ogrzanej do wrzenia mieszaninie 25 ml HCl (1,12. cz.) i 1800 ml wody rozpuszcza się 15 g $PbCO_3$ (cz. d. a.). Roztwór chłodzi się do temp. 0—5 °C, zlewa ziecz, odsącza kryształy, przemywa je 5—10 ml wody oziębionej lodem i suszy w temperaturze poniżej 40 °C (w wyższej temp. możliwa jest hydroliza). Otrzymuje się 13 g preparatu z wydajnością 85%.

2) Rozpuszcza się 40 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\,H_2O$ w 80 ml gorącej wody, dodaje 15 g PbO (techn.), gotuje do rozpuszczenia PbO i sączy. Do przesączu dodaje

[1] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 196.
[2] D'Ans i Lax, str. 806.
[3] Takie same są wymagania wg GOST 4210-48.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 480.

się 40 g HCl (1,19) i gdy kryształy opadną, zlewa się ciecz, zachowując ją do dalszej obróbki. Kryształy odsącza się i przemywa 15 ml wody.

Do zlanej cieczy dodaje się 25 g PbO, ogrzewa do rozpuszczenia się, sączy i do przesączu dodaje 30 g HCl (1,19). Odsącza się kryształy, przemywa zimną wodą (10—15 ml) i obie porcje suszy w temp. 22—35 °C. Uzyskuje się 75 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 95%.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 2 g $PbCl_2$ w 100 ml wrzącej wody. Może pozostać najwyżej ślad substancji nierozp.

2. Azotany. Do 1 g $PbCl_2$ dodaje się 10 ml wody i 0,1 g roztworu karminu indygowego (str. 22), a następnie 10 ml H_2SO_4 i miesza. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

3. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Rozpuszcza się 3 g $PbCl_2$ w 150 ml gorącej wody, dodaje 5 kropli HCl i strąca Pb siarkowodorem. Rozcieńcza się do 150 ml i sączy. Do 100 ml przesączu dodaje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg. Osad zachowuje się do próby 4.

4. Żelazo. Osad z próby 3 odparowuje się z 2 ml HCl i 5 kroplami HNO_3 do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody i 4 ml HCl i rozcieńcza do 20 ml. 10 ml roztworu rozcieńcza się do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Ołowiawy chromian

$PbCrO_4$

Plumbum chromicum — Хромовокислый свинец, хромат свинца (II) — Lead chromate (chrome; Paris, Leipzig, King's, Cologne lub lemon yellow) — Bleichromat (Chromgelb)

C. cz. 323,18

Własności

Żółty lub pomarańczowożółty proszek o gestości 6,3 i tt. 844 °C. Ogrzany zmienia przejściowo barwę na czerwoną. Nie rozpuszcza się w wodzie (w 100 g wody rozpuszcza się $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ g $PbCrO_4$). Rozpuszcza się w kwasach mineralnych i roztworach wodorotlenków alkalicznych. *Trujący.*

Wymagania techniczne

	ZN-60/MPCh/N-905		GOST 4524-48	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	An. reag	
Zawartość $PbCrO_4$ min., %	98,0	98,0	98	98,0	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje rozp. w CH_3COOH	0,2	0,5		0,15	0,20
2) substancje rozp. w H_2O			0,3		
3) azotany (NO_3)	0,002	0,002	0,002		
4) substancje org. (C)	0,006	nie norm.	0,006	0,003	0,003

Otrzymywanie [1]

1) 75—80 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (cz.) rozpuszcza się w 450 ml gorącej wody (75—80 °C). W razie pojawienia się zmętnienia dodaje się 1—2 ml CH_3COOH i sączy. Do przesączu oziębionego do temp. 35—40 °C wlewa się przesączony i ciepły roztwór 35 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (techn.) w 450 ml wody. Dobrze miesza się i po opadnięciu osadu sączy. Osad przemywa się wodą dopóty, dopóki próbka przesączu po odparowaniu nie będzie już pozostawiać osadu. W końcu $PbCrO_4$ dokładnie odsącza się i suszy w temp. 100—110 °C, rozgniatając grudki tłuczkiem. Uzyskuje się 63—65 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 95—97%.

2) Dla otrzymania preparatu „cz. d. a. topiony" wsypuje się $PbCrO_4$ (otrzymany wg metody 1) do szamotowego tygla, przykrywa i ogrzewa do stopienia się. W stopionym stanie utrzymuje się przez 6—7 min, po czym wylewa na stalową blachę. Po ochłodzeniu kruszy się. Uzyskuje się 63 g preparatu (97%). Do analizy elementarnej bierze się frakcję ziaren o średnicy pomiędzy 10 i 2, 5 mm.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $PbCrO_4$. 0,4 g $PbCrO_4$ rozpuszcza się, ogrzewając z 40 ml 10-proc. NaOH. Dodaje się 2 g KJ, 100 ml wody, 15 ml HCl i przechowuje w ciemności przez 5 min. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi (przy końcu). 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,01077 g $PbCrO_4$.

2. Substancje rozp. Gotuje się 0,5 g $PbCrO_4$ przez 5 min z 100 ml wody i 5 ml CH_3COOH lod., chłodzi i sączy. Odparowuje się 25 ml przesączu do sucha, suszy w temp. 105 °C i waży. 50 ml przesączu ogrzewa się z 2 g $PbCrO_4$ przez 5 min do temp. 90 °C, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy. 25 ml przesączu odparowuje się, suszy w temp. 105 °C i waży. Oba osady nie powinny różnić się więcej niż o 0,2 mg.

3. Związki węgla. 4 g $PbCrO_4$ praży się w strumieniu powietrza wolnego od CO_2 i gazy przepuszcza przez 20 ml 2,5-proc. NH_4OH. Dla kontroli dodaje się 1,0 mg Na_2CO_3 do 20 ml 2,5-proc. NH_4OH. Do obu roztworów dodaje się po 3 ml 12-proc. $BaCl_2$, miesza i porównuje. Zmętnienie badanego roztworu nie może być większe niż w roztworze kontrolnym.

Ołowiawy jodek

PbJ_2

Plumbum jodatum — Иодистый свинец, иодид свинца (II) — Lead iodide — Bleijodid

C. cz 461,00

Własności

Jasnożółty, krystaliczny proszek o gęstości 6,16 i tt. 402 °C. W wodzie mało rozp. (0,044 w temp. 0 °C, a 0,43 g w temp. 100 °C w 100 g wody). Nie rozpuszcza się w alkoholu, rozpuszcza się w roztworach jodków alkalicznych i $Na_2S_2O_3$. Ogrzewany zmienia barwę przez żółtoczerwoną, ceglastoczerwoną na brunatnoczarną. Po ochłodzeniu wraca pierwotna barwa.

Preparat należy przechowywać w ciemności. *Trujący.*

[1] Kariakin i Angiełow, str. 481.

Wymagania techniczne wg ZN-60/MPCh/N-922

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość PbJ_2, min., %	99,0	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %		
1) azotany (NO_3)	0,005	0,01
2) miedź (Cu)	0,0005	0,001
3) żelazo (Fe)	0,001	0,005
4) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,05	0,1

Otrzymywanie [1]

Do gorącego roztworu 260 g KJ (cz. d. a.) w 600 ml wody dodaje się cienkim strumieniem, mieszając przy tym, roztwór 300 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (cz. d. a.) w 600 ml wody. Osad przemywa się 8—10 razy wodą przez dekantację, odsącza i suszy rozłożony cienką warstwą w temp. 80—90 °C. Rozciera się pod wyciągiem, gdyż preparat łatwo rozpyla się.

Przez krystalizację z CH_3COOH lod. otrzymuje się preparat w postaci ładnych kryształów.

Ołowiawy octan

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$

Plumbum aceticum, sal Saturni — Уксуснокислый свинец, ацетат свинца, свинцовый сахар — Lead acetate, sugar of lead, salt of Saturn — Bleiacetat, Bleizucker

C. cz. 379,30

Własności

Biały proszek lub bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 2,55, topniejące w swej wodzie krystalizacyjnej w temp. 75 °C. Ogrzewane do wyższej temperatury tracą część CH_3COOH oraz wodę i tworzą biały proszek, topniejący w temp. 280 °C. Na powietrzu wietrzeją i pokrywają się warstewką $PbCO_3$. *Trujące.* Dobrze rozp. w wodzie (33% w 25 °C) i glicerynie (17% w 20 °C), gorzej w alkoholu (3,4% w 20 °C); nierozp. w eterze. W roztworach wodnych tej soli rozpuszcza się PbO.

Gęstość [2] roztworów wodnych w zależności w stężeniu (w % wag. bezw. soli) podano poniżej:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,0061	8	1,0605	16	1,1283	28	1,2489
2	1,0137	10	1,0768	18	1,1473	30	1,2711
4	1,0290	12	1,0936	20	1,1663	35	1,3304
6	1,0446	14	1,1109	24	1,2063	40	1,3994

[1] Kariakin i Angiełow, str. 473.
[2] D'Ans i Lax, str. 811.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-57/C-80561[1])		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,001	0,0005
3) miedź (Cu)	0,0005	0,001	0,001	0,001
4) azotany (NO_3)			0,004	0,0015
5) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,001
6) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,02	0,05	0,05	0,03

Otrzymywanie [2]) preparatu cz. d. a.

1) W gorącym 50-proc. CH_3COOH rozpuszcza się PbO (teoretycznie 0,98 g na 1 ml kwasu). Roztwór sączy się, dodaje nieco CH_3COOH, odparowuje do gęstości 1,4 i pozostawia do krystalizacji. Sól odsącza się i suszy między arkuszami bibuły filtracyjnej.

2) Oczyszczanie techn. soli. 100 g techn. prepartu rozpuszcza się, ogrzewając, w 100 ml 1-proc. CH_3COOH, sączy i przesącz oziębia do temp. pokojowej. Po odsączeniu kryształów ług pokrystaliczny odparowuje się do połowy objętości i znowu krystalizuje.

Jeśli preparat techn. zawiera Fe, roztwór gotuje się z niewielką ilością PbO_2, potem dodaje się PbO, znowu gotuje, odsącza osad, zawierający $Fe(OH)_3$, przesącz zakwasza CH_3COOH i odparowuje do krystalizacji.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Oznacza się, jak podano na str. 513 z tym, że bierze się 0,6 g preparatu, a nie 0,5 g. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}01897$ g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$.

2. Substancje nierozp. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie wolnej od CO_2 i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być bezbarwny i wykazywać maks. lekką opalescencję, prawie znikającą po dodaniu kilku kropli CH_3COOH.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 50 ml wody dodaje się po 1 ml 5 n HNO_3 i 0,25 n $AgNO_3$. Nie powinno być zmętnienia.

4. Azotany. Bada się, jak podano na str. 513.

5. Miedź. Bada się, jak podano na str. 513 z tym, że do próby kontrolnej bierze się 0,005 mg Cu^{2+} (a nie 0,01).

6. Żelazo. Do 1 g preparatu w 5 ml wody dodaje się 3 ml 5 n CH_3COOH, zagotowuje, chłodzi i sączy. Dalej bada się, jak $Pb(NO_3)_2$ (str. 506 zaczynając od wyrazów „do 4 ml...").

7. Metale alkaliczne. 10 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, dodaje 20 ml 5 n HCl i sączy, strąca resztki Pb za pomocą H_2S, sączy, przesącz odparowuje do sucha, dodaje 1 kroplę H_2SO_4 i praży. Osadu może być maks. 5 mg.

[1]) Identyczne są wymagania wg GOST 1027-51.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 479.

Ołowiawy octan zasadowy

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$

Plumbum subaceticum — Основной уксуснокислый свинец (II) — Lead subacetate — Basisches Bleiacetat

C. cz. 807,69

Własności

Biały, ciężki, trujący proszek. Rozpuszcza się w wodzie (1 cz. w 16 cz. zimnej, a w 4 cz. gorącej wody). Odczyn roztworu jest zasadowy.

Często znajduje się w handlu w postaci 25-proc. roztworu. Roztwór (*acetum saturninum, liquor plumbi subacetici*) służy np. do przyrządzania tzw. wody Goularda. Powinien być cieczą bezbarwną, przezroczystą, o gęstości 1,235—1,240 i słodkim, ściągającym smaku oraz odczynie zasadowym. Miesza się z wodą i alkoholem, tworząc klarowny roztwór. Pod wpływem CO_2 mętnieje. *Trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/FOCh/Odcz/22/59[1] Cz. d. a. roztwór 25%[2]	B. D. H. AnalaR substancja stała[3]	Ridel de Haën zur Anal. substancja stała[3]
Zawartość Pb, %	17—19		
Zawartość PbO min., %			33
Gęstość w temp. 20°C	1,235—1,240		
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) substancje nierozp. w H_2O			1,5
2) substancje nierozp. w CH_3COOH			0,02
3) wilgoć			1,5
4) chlorki (Cl)	0,0005		0,003
5) azotany (NO_3)	0,001	0,004	0,003
6) miedź (Cu)	0,0005	0,002	0,002
7) żelazo (Fe)	0,001	0,004	0,002
8) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,025		0,3

Otrzymywanie

Preparat otrzymuje się przez rozpuszczenie PbO w gorącym, stęż. roztworze octanu ołowiawego i krystalizację. Na 1 mol soli może przypadać 0,5, 1 lub 2 mole PbO. Można też wprowadzać PbO do kwasu octowego. Np. na 760 g 30-proc. CH_3COOH potrzeba 1200 g PbO [4].

Do otrzymania 25-proc. roztworu potrzeba 22 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, 14 g PbO i wody do 100 ml łącznie. Roztwory stosowane w lecznictwie muszą być przyrządzane ściśle wg przepisów danej farmakopei [5].

[1] Podobne są wymagania wg ZN-55/MPCh/05-284 dla gatunku cz. z tym, że chlorków (Cl) może być do 0,001% i nie norm. się azotanów.
[2] Wzór chemiczny $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$ (w przybliżeniu).
[3] Wzór chemiczny $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ (w przybliżeniu).
[4] Vanino, t. I, str. 614.
[5] Patrz np. Supniewski, str. 653.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 2 ml 5 n CH_3COOH, ogrzewa prawie do wrzenia i strąca Pb za pomocą 1 g kwasu szczawiowego. Roztwór chłodzi się, sączy i osad przemywa, usuwając rozpuszczalne szczawiany. Do zawiesiny tego osadu w 50 ml wody dodaje się 5 ml 5 n H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ w temp. 60—80 °C. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,01416 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$.

2. Roztwór. 10 g preparatu powoli rozpuszcza się w 500 ml wody wolnej od CO_2. Tworzy się mętny, alkaliczny roztwór.

3. Azotany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno znikać całkowicie.

4. Żelazo. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 3 ml 5 n H_2SO_4, ogrzewa do wrzenia, chłodzi i sączy. Dalej postępuje się, jak w przypadku badania $Pb(NO_3)_2$ z tym, że do roztworu porównawczego bierze się 0,01 mg Fe^{3+}.

5. Miedź. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 20 ml wody, zobojętnia 5 n CH_3COOH, dodaje jeszcze 5 kropli tego kwasu oraz 10 ml 0,01-proc. roztworu dwubenzylodwutiokarbaminianu cynkowego w CCl_4 i wstrząsa przez 2 min. Żółte zabarwienie warstwy organicznej nie może być ciemniejsze od zabarwienia pojawiającego się, gdy 10 ml powyższego odczynnika i 5 kropli 5 n CH_3COOH doda się do 20 ml wody zawierającej 0,01 mg Cu^{2+}.

Ołowiawy siarczan

$PbSO_4$

Plumbum sulfuricum — Сернокислый свинец, сульфат свинца (II) — Lead sulphate (sulfate) — Bleisulfat

C. cz. 303,25

Własności

Biały proszek krystaliczny o gęstości 6,2 i tt. 1150—1200 °C[1]. W wodzie bardzo mało rozp. (ok. 4 mg w 100 g wody w temp. 25 °C). Nie rozpuszcza się w alkoholu. Rozpuszcza się w roztworach NaOH, octanu i winianu amonowego. *Trujący.*

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-382	TV MXII-127-47		Rosin
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość $PbSO_4$ min., %		99	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) wilgoć	3,0			
2) substancje rozp. w H_2O	0,25	0,1	0,25	
3) substancje nierozp. w roztw. CH_3COONH_4	0,1	0,05	0,1	0,10
4) straty prażenia	0,8	0,3	0,8	0,50
5) chlorki (Cl)	0,005	0,002	0,005	0,002
6) azotany (NO_3)				0,01
7) srebro (Ag)	wg przep.			
8) żelazo (Fe)	0,005	0,002	0,005	
9) substancje niestrącalne H_2S				0,10

[1]) Temp. topn. trudno jest oznaczyć, gdyż sól ta zaczyna się rozkładać już w temp. 1000 °C.

Otrzymywanie [1]

Rozpuszcza się 83 g $Pb(NO_3)_2$ w 250 ml wody i dodaje 15-proc. H_2SO_4 (cz.) do całkowitego strącenia Pb. Osad odsącza się, przemywa 2-proc. H_2SO_4 do usunięcia NO_3^-, odsącza, przemywa wodą i suszy w temp. 200 °C. Uzyskuje się preparat cz. d. a. z wydajnością 93%.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. w roztworze CH_3COONH_4. 2 g $PbSO_4$ rozpuszcza się w 20 ml wody zawierającej 10 g CH_3COONH_4 i rozcieńcza do 100 ml. Jeśli jest zmętnienie, sączy się (przesącz zachowuje się do próby 5), osad przemywa 10-proc. CH_3COONH_4, potem wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 2,0 mg.

2. Straty prażenia. 1 g $PbSO_4$ praży się w tyglu porcelanowym do ciemnoczerwonego żaru. Strata masy nie może przekraczać 5,0 mg.

3. Chlorki. 1g $PbSO_4$ gotuje się z 20 ml wody, chłodzi, sączy, do przesączu dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Azotany. 0,5 g $PbSO_4$ ogrzewa się z 10 ml wody i 2 g CH_3COONH_4 przez godzinę na łaźni wodnej. Chłodzi się, dodaje 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22), ok. 5 mg NaCl i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

5. Substancje niestrącalne przez H_2S. Z przesączu (p. próba 1) strąca się Pb siarkowodorem i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu, po uwzględnieniu poprawki na substancje nielotne, pochodzące z CH_3COONH_4, nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

Ołowiawy tlenek

PbO

(Glejta, tlenek ołowiu)

Plumbum oxydatum (flavum) — Окись свинца (II), глет, массикот — Lead monoxide (lead oxide yellow, litharge, massicot[2]*) — Bleioxyd, Bleiglätte*

C. cz. 223,19

Własności

Żółte, rombowe lub czerwone, tetragonalne kryształy o gęstości 9,53 i tt. 888 °C. W temperaturze powyżej 587 °C odmiana czerwona przechodzi w żółtą. PbO ogrzewany na powietrzu przechodzi w temp. 300—450 °C w Pb_3O_4, który w wyższej temperaturze rozkłada się ponownie na PbO i O_2. W wodzie bardzo mało rozp.: 1,7 mg w 100 g wody w temp. 20 °C. Nie rozpuszcza się także w alkoholu. Rozpuszcza się w kwasach i roztworach wodorotlenków alkalicznych. *Trujący.*

[1] Kariakin i Angiełow, str. 476.
[2] Topiony PbO zwykle nazywa się *litharge*, nietopiony — *massicot*.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 9199-59 Cz. d. a.	GOST 9199-59 Cz.	B. D. A. AnalaR	Merck zur Anal.
Zawartość PbO min., %	99,5	99,0		
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) substancje rozp. w H_2O	0,075	0,15		0,075
2) substancje nierozp. w CH_3COOH	0,03	0,1	0,1	0,025
3) chlorki (Cl)	0,01	0,03	0,005	0,002
4) azotany (NO_3)	0,003[1])	0,009[1])	0,004	0,0005[2])
5) zanieczyszczenia lotne (CO_2, H_2O)	0,2	0,4	0,4	0,2
6) srebro (Ag)	0,0005	nie norm.	0,0005	0,0002
7) miedź (Cu)	0,002	0,005	0,001	0,002
8) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,0025	0,001
9) ogólnie inne metale (siarczany)			0,25	
10) bizmut (Bi)				0,005
11) glin (Al)				0,005
12) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2		0,3
13) wyższe tlenki (Pb_3O_4)	0,05	nie norm.		

Otrzymywanie [3])

1) 100 g $Pb(OH)_2$ (cz.) praży się w niklowej parownicy do temp. 750—800 °C, często mieszając niklową łopatką. Praży się przez 2—3 godz, aż preparat będzie mieć jednolite brunatnawo-pomarańczowe zabarwienie. Wydajność ok. 90 g.

2) 100 g $PbCO_3$ (cz. d. a.) praży w porcelanowej parownicy do temp. 600 °C, często przy tym mieszając. Po ochłodzeniu preparat rozciera się i przesiewa. Wydajność 80 g.

3) 400 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się w 1,2 l wody, dodaje 1 ml HCl (1,19) i po godzinie sączy do dużej parownicy. Przesącz ogrzewa się do temp. 60 °C, wlewa cienkim strumieniem, lekko przy tym mieszając, przezroczysty roztwór 120 g KOH (lub 90 g NaOH, cz. d. a.) w 1 l wody i gotuje przez 1—1,5 godz, aż biały osad $Pb(OH)_2$ przejdzie w żółty PbO. Osad przemywa się wodą do usunięcia chlorków, suszy i praży przez godzinę do temp. 600—650 °C w porcelanowej parownicy. Uzyskuje się ok. 200 g preparatu.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nierozp. w CH_3COOH. 10 g PbO rozpuszcza się w 25 ml gorącego 5 n CH_3COOH i 25 ml wody, sączy, sączek przemywa wodą do usunięcia kwasu i suszy. Osadu powinno być maks. 10 mg.

2. Chlorki. 2 g PbO rozpuszcza się w 5 ml 5 n HNO_3 i 45 ml wody i dodaje 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w ślepej próbie po dodaniu 0,1 mg Cl^-.

3. Azotany. 1 g PbO rozpuszcza się w 3 ml 5 n CH_3COOH i 5 ml wody, dodaje 2 ml 5 n H_2SO_4 i 0,2 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, zagotowuje, chłodzi, dodaje 1 ml indyga (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i zagotowuje. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

4. Straty prażenia. 5 g PbO ogrzewa się w porcelanowym tyglu do temp. 600—800 °C. Strata nie powinna przekraczać 20 mg.

[1]) Azot ogólny (N).
[2]) Azotany i azotyny (NO_3).
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 474.

5. Srebro. Z roztworem 0,5 g PbO w 1 ml 5 n CH_3COOH i 1 ml wody wykonuje się próbę tak samo, jak z 2 ml roztworu A na str. 525.

6. Miedź. Próbę wykonuje się z 0,5 g PbO tak samo, jak z 0,5 g Pb na str. 526.

7. Żelazo. 15 g PbO rozpuszcza się w 35 ml gorącego 5 n HNO_3 i 30 ml wody, dodaje 7,5 ml H_2SO_4 rozcieńczonego 7,5 ml wody i po upływie 5 min sączy. Przesącz odparowuje się do pojawienia się białych dymów, chłodzi, dodaje 5 ml wody, znowu odparowuje się do pojawienia się białych dymów, chłodzi, dodaje 75 ml wody i 75 ml bezw. alkoholu i po 2 godz sączy. Odparowuje się alkohol i roztwór rozcieńcza wodą do 75 ml (roztwór B). Do 2 ml roztworu B dodaje się 8 ml wody, 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza, dodaje 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 : 1), silnie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Wykonuje się próbę kontrolną, biorąc 0,01 mg Fe^{3+} zamiast 2 ml roztworu B. Czerwone zabarwienie górnej warstwy w tej próbie powinno być intensywniejsze niż w próbie z roztworem B.

8. Całkowita zawartość obcych metali. 50 ml roztworu B (p. próba 7) odparowuje się do sucha w kwarcowej parownicy i słabo praży. Może pozostać maks. 25 mg osadu.

Ołowiawy węglan

$PbCO_3$

Plumbum carbonicum — Средний углекислый свинец — Lead carbonate — Bleicarbonat (neutrales)

C. cz. 267,20

Własności

Białe kryształy lub biały proszek o gęstości 6,524 (25 °C). Ogrzewany w próżni rozkłada się całkowicie na PbO i CO_2 w temp. 285 °C. W wodzie bardzo mało rozp. (iloczyn rozpuszczalności = $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ w temp. 18 °C). Gotowany w wodzie stopniowo przechodzi w węglan zasadowy. Rozpuszcza się w rozc. HNO_3 i CH_3COOH oraz w roztworach KOH i NaOH. *Trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	RN-58/MPCh/-projekt[1])		GOST 10275-62		Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An.reag.
Zawartość $PbCO_3$ w suchym produkcie, %	98,0	97,0	99,5	98,5	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) substancje nierozp. w CH_3COOH	0,02	0,15	0,02	0,04	0,020
2) chlorki (Cl)	0,002		0,002	—	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005				
4) azotany (NO_3)	0,005				0,005
5) żelazo (Fe)	0,005		0,002	0,005	0,002
6) cynk (Zn)	0,005				0,005
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,2	0,8	0,1	0,4	0,20

Otrzymywanie

1) Do obojętnego roztworu soli ołowiawej (np. azotanu lub octanu ołowiawego) wlewa się nadmiar zimnego roztworu Na_2CO_3, K_2CO_3 lub $(NH_4)_2CO_3$.

[1]) Norma ZN-55/MPCh/05-319 dla gatunku cz. przewiduje jeszcze do 2,5% strat suszenia i 0,1% substancji nierozp. w HNO_3.

Osad dobrze przemywa się wodą nasyconą CO_2 i suszy w temp. 100 °C lub pod zmniejszonym ciśnieniem nad H_2SO_4.

Jeżeli stosowało się odczynniki cz. d. a., produkt będzie również cz. d. a.

2) Mieszaninę krystalicznego węglanu ołowiawego obojętnego i zasadowego można otrzymać przez ogrzewanie pod ciśnieniem do temp. 180 °C roztworu octanu ołowiawego z mocznikiem [1].

W tym celu rozpuszcza się 37,9 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ i 11,2 g PbO w 300 ml gorącej wody zakwaszonej kwasem octowym. Po oziębieniu dodaje się 6,0 g mocznika, sączy i partiami ogrzewa w rurach ciśnieniowych przez 12 godz do temp. 180 °C. Tworzy się mieszanina $PbCO_3$ i $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, którą rozdziela się przez szlamowanie.

Ołowiawy węglan zasadowy

$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

(Biel ołowiana)

Plumbum subcarbonicum — Основной углекислый свинец — Lead carbonate basic, white lead — Basisches Bleicarbonat

C. cz. 775,60

Własności

Biały, krystaliczny, heksagonalny proszek o gęstości 6,694 (25 °C), rozkładający się w temp. 400 ° z pozostawieniem PbO. Nie rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, rozpuszcza się w rozc. HNO_3 czy CH_3COOH, roztworach NaOH i KOH. *Trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	TY MXII 128-48 [2]		B.D.H.	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	
Zawartość Pb min., %	79	79	75—80	(79)
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) substancje nierozp. w CH_3COOH	0,02	0,05		0,020
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,003
3) azotany (NO_3)	0,007	0,014	0,005	0,005
4) siarczany (SO_4)			0,02	
5) miedź (Cu)	0,005	0,01		0,005
6) żelazo (Fe)	0,005	0,01		0,005
7) cynk (Zn)				0,005
8) metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,5	2	0,20

Otrzymywanie [2]

Do roztworu 50 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ lub 43,5 g $Pb(NO_3)_2$ w 250—300 ml wody stopniowo dodaje się 28 g stałego $NaHCO_3$ lub roztwór 8 g Na_2CO_3 w 8 ml wody i 9—10 g $NaHCO_3$. Osad $PbCO_3$ przemywa się wodą. Równocześnie przyrządza się roztwór zasadowego octanu ołowiawego, rozpuszczając w tym celu 25 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ w 125—150 ml wody i dodając 15 delikatnie sproszkowanego PbO. Roztwór ten dodaje się do osadu $PbCO_3$. Ciecz

[1] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 681.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 477.

dobrze miesza się, a gdy osad soli zasadowej opadnie, zlewa ciecz znad osadu, osad dobrze przemywa, odsącza i suszy.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Pb. 0,3 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając w 10 ml wody i 1 ml CH_3COOH lod. Roztwór rozcieńcza się wodą do ok. 75 ml, ogrzewa do wrzenia, dodaje 50 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ i gotuje przez 2—3 min. Chłodzi się, rozcieńcza do 200 ml, miesza i pozostawia ciecz do sklarowania się. 100 ml klarownej cieczy przenosi się do kolby z doszlifowanym korkiem, dodaje 10 ml 10-proc. H_2SO_4 i 1 g KJ, czeka 10 min i wydzielony jod, odpowiadający nadmiarowi $K_2Cr_2O_7$, miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, dodając skrobi przy końcu oznaczania. 1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7 = 0{,}006906$ g Pb.

2. Substancje nierozp. w CH_3COOH. 5 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając w 50 ml wody i 7 ml CH_3COOH lod. Jeśli jest osad sączy się, przemywa 2-proc. CH_3COOH i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 30 ml wody i 2 ml HNO_3 dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,03 mg Cl^-.

4. Azotany. 1 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając w 7 ml wody i 2 ml CH_3COOH lod. Chłodzi się, dodaje ok. 5 mg NaCl i 0,1 ml roztworu karminu indygowego (p. str. 22) oraz 10 ml H_2SO_4 (1,84). Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 10 min.

5. Miedź. 1 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając w 5 ml wody i 2 ml CH_3COOH lod., po czym rozcieńcza do 15 ml. Dodaje się 5 ml 10-proc. NH_4CH_3COO, 0,3 ml pirydyny i 2 ml 25-proc. NH_4SCN, następnie 3 ml $CHCl_3$ i dobrze wstrząsa. Niebieskie lub zielone zabarwienie warstwy chloroformowej nie może być ciemniejsze od pojawiającego się w próbie kontrolnej wykonanej tak samo z 0,05 mg Cu^{2+}.

6. Cynk. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i 5 ml CH_3COOH lod. Dodaje się 2 ml H_2SO_4, miesza, po sklarowaniu się sączy i osad przemywa 5 ml wody. Przesącz ogrzewa się do wrzenia i mieszając dodaje 30 ml 10-proc. NH_4OH. Sączy się na gorąco i osad przemywa kilku mililitrami gorącej wody. Przesącz zobojętnia się CH_3COOH lod. i dodaje 1 ml nadmiaru tego kwasu. Chłodzi się i dodaje 3 ml 5-proc. $K_4Fe(CN)_6$. W ciągu 15 min nie powinno być zmętnienia.

7. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i 3 ml HNO_3, roztwór rozcieńcza do 100 ml i strąca Pb siarkowodorem. Sączy się, do 50 ml przesączu dodaje 5 kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Pozostałość może wynosić najwyżej 2,0 mg (pozostawia się do oznaczania Fe).

8. Żelazo. Pozostałość z próby 7 odparowuje się do sucha z 2 ml HCl i 5 kroplami HNO_3. Osad rozpuszcza się w 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_3$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia ślepej próby, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Ołowiawy wodorotlenek

$Pb(OH)_2$

Plumbum hydroxydatum — Гидрат окиси свинца, гидроокись свинца (II) — Lead hydroxide — Bleihydroxyd

C. cz. 241,20

Własności

Biały, mikrokrystaliczny proszek, trwały w obecności wody, w stanie suchym rozkłada się już na zimno, tworząc $Pb_3O_2(OH)_2$, a powyżej temp.

145°C całkowicie — na PbO. W wodzie mało rozp. (ok. 20 mg w 1 l wody w temp. 20 °C). Rozp. w kwasach i roztworach KOH i NaOH. Ma własności amfoteryczne, lecz silniej występują własności zasadowe. Absorbuje CO_2. *Trujący.*

Wymagania techniczne wg TU PU 1073-54 [1]

Gatunek	Cz
Zawartość PbO min., %	75—89
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w CH_3COOH	0,1
2) chlorki (Cl)	0,002
3) amon (NH_4)	0,005
4) żelazo (Fe)	0,002
5) węglany (CO_3)	0,4
6) miedź (Cu)	0,001
7) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (SO_4)	0,05

Otrzymywanie [1]

Do gorącego roztworu 100 g techn. $Pb(NO_3)_2$ w 300 ml wody dodaje się, 2—2,5 ml NH_4OH (0,91) i gotuje przez kilka minut. W ten sposób usuwa się Fe z roztworu. Do przesączu, ogrzanego do temp. 60—70 °C, dodaje się 40 ml NH_4OH (0,91), mieszając przy tym i sprawdzając, czy Pb został całkowicie strącony. Nadmiar amoniaku powinien wynosić 1,5—2 ml.

Osad przemywa się gorącą wodą, zawierającą 1% amoniaku (0,91) (objętościowo), do usunięcia azotanów (próba z dwufenyloaminą w H_2SO_4). Przemyty osad odsącza się, suszy w temperaturze najwyżej do 105 °C i rozciera w moździerzu. Uzyskuje się 65 g preparatu cz. z wydajnością 80 %.

Ołowiowy octan

$Pb(CH_3COO)_4$

Plumbum tetraaceticum — Тетраацетат свинца — Lead tetraacetate — Bleitetraacetat

C. cz. 443,33

Własności

Bezbarwne kryształy o gęstości $d^1 = 2{,}228$ i tt. 175—180 °C (z częściowym rozkładem). W obecności wilgoci rozkładają się na PbO_2 i CH_3COOH. Rozp. w CH_3COOH lod. (dobrze w gorącym), nieco zaś w $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6 i $C_6H_5 \cdot NO_2$. Rozpuszczają się także w stęż. kwasach halogenowodorowych, tworząc H_2PbX_6 (gdzie X oznacza halogen). Utleniacz.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 471. Preparat ma tylko w przybliżeniu wzór $Pb(OH)_2$. Wskazuje na to również zawartość PbO: 75—89%, podczas gdy teoretycznie preparat powinien zawierać 92,5% PbO. Do jego otrzymywania M. Pleissner używa octanu ołowiawego, gdyż z $Pb(NO_3)_2$ w tych warunkach ma się tworzyć zasadowy azotan ołowiawy (p. Mellor (spis literatury, poz. 2), t. VII, str. 661 i 867, wydanie z 1947 r.).

Wymagania techniczne (wg Rosina)

Zawartość $Pb(CH_3COO)_4$ min., %	90
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w HNO_3 i H_2O_2	0,05
2) substancje niestrącalne przez H_2SO_4	0,20

Otrzymywanie [1]

Do 1080 g CH_3COOH lod. i 360 g $(CH_3CO)_2O$ w kolbie o 3 szyjkach, zaopatrzonej w termometr i mieszadło, dodaje się 600 g Pb_3O_4, który uprzednio osuszono w temp. 220 °C i przechowywano w eksykatorze nad P_2O_5. Ponieważ reakcje $Pb_3O_4 + 8\,CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_4 + 2\,Pb(CH_3COO)_2 + 4\,H_2O$ oraz $4\,(CH_3CO)_2O + 4\,H_2O = 8\,CH_3COOH$ przebiegają z wydzieleniem ciepła, dlatego Pb_3O_4 należy dodawać tak, aby temperatura nie przekroczyła 65 °C (gdyż grozi to redukcją preparatu przez bezwodnik octowy). Przy końcu należy jednak mieszaninę podgrzewać, nie przekraczając 65 °C. Po ukończonej reakcji ciecz chłodzi się i pozostawia do krystalizacji (oczywiście chroniąc przed dostępem wilgoci z powietrza). Ciecz znad osadu zlewa się, kryształy odsącza (przez duży lejek Büchnera) i przemywa zimnym CH_3COOH lod. Suszy się w eksykatorze na talerzu glinianym. Gdyby preparat był zabarwiony różowo lub brunatnawo przez PbO_2, przekrystalizowuje się go z gorącego CH_3COOH lod. Uzyskuje się 300 g $Pb(CH_3COO)_4$.

Z ługu pokrystalicznego można uzyskać jeszcze 200 g preparatu. W tym celu ciecz przelewa się do tej samej kolby reakcyjnej, ogrzewa do temp. 80 °C, miesza i nasyca suchym Cl_2, aż reakcja dobiegnie do końca. Osad $PbCl_2$ odsącza się na gorąco i przemywa gorącym lod. CH_3COOH. Po ochłodzeniu roztworu wydzielają się kryształy preparatu zanieczyszczone jednak $PbCl_2$, z którego można je oczyścić przez kilkakrotną krystalizację z lod. CH_3COOH. Suchy preparat należy przechowywać w zatopionych i pozbawionych powietrza ampułkach.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Do 1,5 g preparatu dodaje się 2 g CH_3COOK i 80 ml 90-proc. CH_3COOH, wstrząsa przez kilka minut, pozostawia na 30 min, często wstrząsając, dodaje CH_3COOH do 100 ml, miesza i sączy przez suchy sączek do suchej butelki, odrzucając pierwsze 5 ml przesączu. Do 25 ml przesączu dodaje się roztwór 3 g KJ w 25 ml wody, kolbę zamyka i pozostawia na 15 min, po czym wydzielony J_2 miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi przy końcu miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}022167$ g $Pb(CH_3COO)_4$.

2. Substancje nierozp. w $HNO_3 + H_2O_2$. Do 2,0 preparatu w 25 ml wody i 3 ml HNO_3 dodaje się małymi porcjami i ogrzewając 3 ml 30-proc. H_2O_2 lub więcej, jeśli zachodzi potrzeba. Pozostały osad odsącza się, przemywa wodą, suszy w temp. 105 °C. Może go być maks. 1,0 mg. Przesącz służy do próby 3.

3. Substancje niestrącalne przez H_2SO_4. Do przesączu z próby 2 dodaje się 3 ml H_2SO_4 i odparowuje do pojawienia się obfitych dymów H_2SO_4, chłodzi, ostrożnie rozcieńcza 25 ml wody, po godzinie sączy, połowę przesączu odparowuje i praży. Osadu może być maks. 2,0 mg.

[1] J. C. Bailar, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 47; M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 681.

Ołowiowy tlenek

PbO_2

(Dwutlenek ołowiu)

Plumbum peroxydatum — Двуокись свинца, окись свинца (IV)— Lead dioxide (oxide brown, peroxide) — Bleidioxyd, Blei(IV)-oxyd, Bleisuperoxyd

C. cz. 239,19

Własności

Ciemnobrunatny, krystaliczny proszek o gęstości do 9,38. Silnie ogrzany rozkłada się z wydzieleniem O_2 i utworzeniem Pb_3O_4 i PbO.

W wodzie nierozp., rozp. w HCl z wydzieleniem Cl_2, w rozc. HNO_3 w obecności H_2O_2, $H_2C_2O_4$ lub innych reduktorów, w gorących, stęż. roztworach KOH i NaOH z utworzeniem ołowianów. Silny utleniacz.

Wymagania techniczne dla PbO_2 wolnego od Mn

	TWT/POCh/Wyr/5/61		GOST 4216-48		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość PbO_2 min., %	97,0	95,0	90	90	95	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w $HNO_3+H_2O_2$	0,1	0,3	0,1	0,3	nie ma	0,2
2) substancje rozp. w H_2O	0,1	nie norm.			0,1	0,05
3) chlorki (Cl)	0,005	0,04	0,02	0,1	0,005	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,02	0,1	0,05	0,1	0,01	0,003
5) węglany (CO_3)	0,03	0,06	0,03	0,06	0,006[1]	0,02[2]
6) azotany (NO_3)	0,005	0,08			0,02	0,003
7) azot całkowity (N)			0,01	0,02		
8) metale ciężkie (Cu)	0,01	0,03	0,01[3]	0,03[3]		0,005[3]
9) żelazo (Fe)	0,01					0,01
10) mangan (Mn)	0,0002	0,0005	0,0003	0,0005	0,0005	0,0002
11) wapń (Ca)	0,05					0,05
12) substancje niestrącalne przez H_2S	0,3	1,0	0,5	1,0		0,5

Otrzymywanie

1) Do roztworu 100 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (cz. d. a.) w 300 ml wody dodaje się[4] stęż. roztwór 30 g Na_2CO_3 (cz. d. a) i przepuszcza silny strumień suchego Cl_2 przez rurkę dochodzącą prawie do dna naczynia. Zachodzi reakcja

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2\,Na_2CO_3 = PbO_2 + 2\,NaCH_3COO + 2\,NaCl + 2\,CO_2$$

Gdy reakcja przebiegnie do końca, ogrzewa się mieszaninę przez 1,5 godz na łaźni wodnej, pozostawia do sklarowania się i zlewa ciecz znad osadu. Osad przemywa się 24—25-proc. HNO_3 w celu usunięcia domieszki $PbCO_3$,

[1] Jako C.
[2] Jako CO_2.
[3] Jako Pb.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 472.

potem kilka razy przemywa wodą przez dekantację, odsącza i osad przemywa wodą w celu usunięcia chlorków (próba z $AgNO_3$). Uzyskuje się preparat cz. d. a. z wydajnością 90—95%.

2) Zamiast Cl_2 można użyć innych silnych utleniaczy, z których zwykle stosuje się podchloryny.

20 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ rozpuszcza się [1] w 50 ml wody i mieszając dodaje roztwór 10 g NaOH w 90 ml wody. Równocześnie przyrządza się roztwór 14 g $Ca(OCl)_2$ (o zawartości 70—80% aktywnego chloru) lub podwójnej ilości techn. wapna chlorowanego (chlorku bielącego) w 200 ml wody. 80 ml przesączonego roztworu wlewa się mieszając do alkalicznego roztworu $Pb(CH_3COO)_2$, po czym mieszaninę ogrzewa się i przez kilka minut utrzymuje w stanie wrzenia. Zachodzi reakcja

$$2\,Pb(CH_3COO)_2 + Ca(OCl)_2 + 4\,NaOH = 2\,PbO_2 + CaCl_2 + 4\,NaCH_3COO + 2\,H_2O$$

Gdy brunatny osad PbO_2 opadnie, pobiera się kilka mililitrów klarownej cieczy i dodaje kilka kropli roztworu $Ca(OCl)_2$. Gdy jeszcze strąca się PbO_2, do cieczy dodaje się 10 ml roztworu i postępuje w ten sposób dalej, aż przestanie strącać się PbO_2.

Ciemnobrunatny osad PbO_2 przemywa się 5—6 razy przez dekantację, następnie miesza z 50 ml 3 n HNO_3 w celu usunięcia $Pb(OH)_2$ oraz soli wapniowo-ołowiawych; kilka razy dekantuje gorącą wodą, zmywa na lejek Büchnera i przemywa na nim wodą, odsącza i suszy w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5. Od resztek wilgoci można uwolnić przez ogrzewanie do temp. 160 °C w strumieniu O_2 w ciągu 1,5 godz. Uzyskuje się preparat cz. d. a. z wydajnością 85%.

3) PbO_2 można także otrzymać [2] przez hydrolizę $Pb(CH_3COO)_4$. W tym celu 50 g $Pb(CH_3COO)_4$ rozciera się z 460 ml wody, aż octan ołowiowy rozłoży się z utworzeniem PbO_2 i CH_3COOH. Mieszaninę odwirowuje się przez 10 min, osad miesza 4 razy z 460 ml wody i za każdym razem odwirowuje. W końcu odwirowuje się jeszcze raz z 50 ml wody, sączy, przemywa 50 ml wody, następnie 4 razy acetonem (porcjami po 20 ml) i w końcu bezw. eterem (porcjami po 25 ml). Suszy się w eksykatorze próżniowym. Uzyskuje się preparat barwy kawowobrunatnej w ilości 23 g (92%).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość PbO_2. 100 ml wody, 20 ml HCl 2 g KJ i 22 g NaCl wstrząsa się do rozpuszczenia się soli, dodaje 0,25 g PbO_2 dobrze sproszkowanego i wstrząsa, aż się rozpuści. Wydzielony J_2 miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. Należy wykonać ślepą próbę. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}01196$ g PbO_2.

2. Rozpuszczalność w kwasach. Ogrzewając rozpuszcza się 2 g PbO_2 w mieszaninie 10 ml 5 n HNO_3, 30 ml wody i 6 ml 6-proc. H_2O_2. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny. Służy do próby 4.

3. Substancje rozp. w H_2O. 2g PbO_2 gotuje się z 50 ml wody, sączy, przesącz odparowuje do sucha. Osadu może być maks. 2 mg.

4. Chlorki. Do roztworu z próby 2 dodaje się 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w 50 ml wody zawierającej 0,1 mg Cl^- i 1 ml 5 n HNO_3 po dodaniu 1 ml 0,25 n $AgNO_3$.

[1] L. C. Newell i R. N. Maxson, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 45.

[2] R. Kuhn i J. Hammer: *Chem. Ber.* **83**, 413 (1950); M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 673.

5. Siarczany. 1 g preparatu gotuje się z 50 ml wody i 10 ml 1 m octanu amonowego, chłodzi, sączy, do przesączu dodaje 1 ml 5 n CH_3COOH, 1 ml 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być zmętnienia.

6. Azotany. 1 g preparatu gotuje się przez kilka sek z 50 ml wody i sączy. Do 5 ml przesączu dodaje się 5 ml wody, 1 ml indyga (str. 403), 10 ml H_2SO_4 i zagotowuje. Niebieskie zabarwienie nie może zniknąć całkowicie.

7. Mangan. 2 g preparatu gotuje się z 5 ml HNO_3 i 1 ml wody, chłodzi, dodaje 15 ml wody i 5 ml 5 n H_2SO_4. Gdy osad opadnie, ciecz nie powinna mieć różowego zabarwienia.

8. Związki węgla. 5 g preparatu praży się w strumieniu O_2 wolnego od CO_2 i gazy przepuszcza przez mieszaninę 100 ml wody wolnej od CO_2 i 10 ml 5 n NH_4OH. Dodaje się 10 ml 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na 2 min. Zmętnienie nie może być większe niż w roztworze, zawierającym 95 ml wody, 10 ml 5 n NH_4OH i 5 ml 0,01 n Na_2CO_3, w 2 min po dodaniu 10 ml 1 n $BaCl_2$.

Ołów

Pb

Plumbum — Свинец — Lead — Blei

C. at. 207,19

Własności

Niebieskawoszary metal o silnym połysku, miękki, kowalny, o gęstości 11,336 (20 °C), tt. 327,4 °C, tw. 1740 ± 10 °C. Układ regularny. Na powietrzu **Pb** pokrywa się cienką warstewką tlenku, która chroni metal przed dalszym utlenianiem. W wodzie w obecności CO_2 pokrywa się kryształami zasadowego węglanu **Pb**. Rozp. w gorącym, niezbyt stęż. HNO_3, wrzącym, stęż. HCl i H_2SO_4, w CH_3COOH, nie rozpuszcza się w HF.

Wymagania techniczne dla ołowiu rafinowanego (w gąskach)

Gatunek	PN-60/H-82201[1]			GOST 3778-56[2]		
	Pb 0	Pb 1	Pb 2	S 0	S 1	S 2
Zawartość Pb min., %	99,99	99,98	99,97	99,992	99,985	99,95
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) magnez (Mg)				0,001	—	0,005
2) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003
4) miedź (Cu)	0,001	0,002	0,004	0,0005	0,001	0,001
4) cynk (Zn)	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002
5) arsen (As)	0,001	0,002	0,002	0,0005	0,001	0,002
6) srebro (Ag)	0,001	0,002	0,002	0,0005	0,001	0,0015
7) cyna (Sn)	0,001	0,002	0,002	0,0005	0,001	0,002
8) antymon (Sb)	0,002	0,004	0,005	0,0005	0,001	0,005
9) bizmut (Bi)	0,005	0,007	0,015	0,004	0,006	0,03
10) Ca + Na				0,002	—	0,01
11) Mg + Ca + Na					0,003	
12) zanieczyszczenie łącznie	0,01[3]	0,02	0,03	0,008	0,015	0,05

[1] Zawartość Mg + Ca + Na poniżej 0,003%. Danych dla gatunków Pb3 i Pb4 nie podaję. Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-56/H-04865 do H-04876.

[2] Danych dla gatunków S3, S3Sn, S4 nie podaję. Analizę chemiczną wykonuje się wg GOST 2076-48, GOST 1293-59 i GOST 8857-58 (spektroskopową).

[3] Zawartości Tl do 0,01% nie wlicza się do zanieczyszczeń.

Wymagania techniczne dla ołowiu bez srebra

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-838[1]		B.D.H.	Baker	TY MXП OPY 70-56
	Cz. d. a.	Cz.	Granulki AnalaR	Granulki An. reag.	Pręty Cz.
Zawartość Pb min., %	99,98	99,95		99,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,005	0,01			
2) srebro (Ag)	0,0002	0,001	0,0005	0,0002	0,001
3) miedź (Cu)	0,001	0,002	0,001	0,0003	0,001
4) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
5) arsen (As)	0,0001	0,002	0,0001	0,00005	
6) antymon i cyna (Sn)				0,005	0,002 (Sn) 0,03 (Sb)
7) bizmut (Bi)				0,0001	
8) nikiel (Ni)				0,001	
9) inne metale (siarczany)	0,02	0,05	0,02		

Otrzymywanie

a. Czysty ołów

1) $Pb(NO_3)_2$ lub $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ trzykrotnie[2] przekrystalizowuje się z trzykrotnie destylowanej wody i roztwór oczyszczonej soli poddaje elektrolizie tak samo, jak w przypadku otrzymywania Sn. Natężenie prądu 1,2 A/cm², napięcie 8 V. W ciągu godziny uzyskuje się 5 g Pb (najwyżej o czystości 99,995%).

2) Granulowany Pb otrzymuje się przez wylewanie po kropli stopionego metalu do wody z wysokości 10 cm.

3) Pb najwyższej czystości uzyskuje się w następujący sposób[3]: 10 kg $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się lekko ogrzewając w 5 kg CH_3COOH lod. (cz. d. a.) i 0,5 kg $(CH_3CO)_2O$ (cz. d. a.). Po oziębieniu do temp. pokojowej dodaje się 100 g kwasu tiooctowego (cz.), silnie miesza i ogrzewa na łaźni wodnej, aż wydzieli się brunatny osad PbS. Gdy osad opadnie, sączy się przez szklany filtr i przesącz rozcieńcza wodą podwójnie destylowaną, tak że większość $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ wydziela się w postaci krystalicznej. Kryształy odsącza się i jeszcze raz lub 2 razy przekrystalizowuje w ten sam sposób. Oczyszczony preparat suszy się i ogrzewa w przykrytych tyglach porcelanowych. Octan rozkłada się i otrzymuje się kuleczki stopionego Pb. Należy przy tym uważać, aby tworzący się PbO nie stopił się, gdyż tworzy wtedy szlakę z polewą tygla i Pb może ulec zanieczyszczeniu. Stopiony Pb wylewa się do porcelanowych naczyń odpowiedniego kształtu, zatrzymując PbO.

Naczynia muszą być starannie oczyszczone za pomocą mieszaniny Br-HNO_3 i przemyte podwójnie destylowaną wodą. Zamiast kwasu tiooctowego można użyć 100 g tiomocznika (cz.).

W ten sposób usuwa się koloidalne zanieczyszczenia octanu ołowiawego, jak zanieczyszczenia, których liczbowe wartości I_R (iloczynów rozpuszczalności)

[1] Takie same są wymagania wg TWT/FOCh/Odcz./92/58 dla gatunku „ołów bez arsenu", cz. d. a.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 468.

[3] W. Schopper, *p. van Arkel*, str. 503.

siarczków są większe niż dla PbS, oraz Se i Te. Już po jednokrotnym oczyszczaniu (przekrystalizowaniu) uzyskuje się Pb zawierający tylko 10^{-7}% Au i 10^{-5}% Ag, a po trzykrotnym oczyszczaniu zawartość Au wynosi 10^{-10}%, a Ag 10^{-8}%.

b. Pb gąbczasty

Na cynkową płytę [1] z 25 mm warstwą gęstej papki z $PbSO_4$ i wody kładzie się drugą płytę cynkową i całość wkłada do roztworu NaCl. Po 9—10 dniach $PbSO_4$ ulega przemianie w gąbczasty ołów.

c. Pb koloidalny

1) Ołów, oczyszczony z powierzchniowej warstewki tlenków, wkłada [1] się do płaskiej parownicy porcelanowej, zalewa alkoholem i z odległości kilku centymetrów od płytki naświetla lampą kwarcową. Po 5 min uzyskuje się piękny roztwór koloidowy.

2) 30 ml mieszaniny Paala (p. Cu koloidalne, str. 469) ogrzewa [1] się z 30 ml lod. CH_3COOH na łaźni wodnej do zaniku zapachu H_2S, po czym dodaje po kropli 3 ml 25-proc. roztworu $Pb(NO_3)_2$ wstrząsając. Mieszaninę ogrzewa się do poczernienia i koaguluje dodając Na_2CO_3. Osad odsącza się, przemywa 5—6 razy wodą, rozpuszcza w wodzie, dodając kilka kropli 20-proc. NaOH i odparowuje w temp. pokojowej. Osad suszy się w temp. 105 °C.

d. Amalgamat Pb

40 g granulowanego Pb miesza się [2] przez 10 min ze stęż. HCl, przemywa wodą i przez kilka minut suszy w temp. 100 °C. Dodaje się 60 g czystej Hg, ogrzewa przez 1 godz (*wyciąg!*) mieszając i chłodzi. Amalgamat przemywa się wodą i suszy bibułą.

Amalgamat Pb jest substancją stałą, białą, i kruchą, pokrywającą się na powietrzu niebieskawożółtym nalotem. Jego temp. topnienia zależy od zawartości Pb[3].

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nierozp. w HNO_3. 20 g Pb rozpuszcza się w 70 ml 5 n HNO_3 lekko ogrzewając i rozcieńcza wodą do 80 ml. Roztwór powinien być klarowny (roztwór A).

2. Srebro. Do 2 ml roztworu A (odpowiadającego 0,5 g Pb) dodaje się 0,4 ml 6-proc. H_2O_2 i tyle 1 n NaOH, aby pH było w granicach 3,0 — 3,5. Rozcieńcza się wodą do 50 ml, dodaje 0,5 ml przesączonego 0,02-proc. roztworu *p*-dwumetyloamino-benzylidenorodaniny w metanolu i dobrze miesza. Zabarwienie nie może być bardziej pomarańczowe lub czerwone od pojawiającego się po dodaniu 0,5 ml odczynnika do roztworu 0,05 ml 1 n HNO_3 i 0,25 ml 0,001 m $AgNO_3$ w 50 ml wody (w podobnym cylindrze Nesslera).

[1] Kariakin i Angielow, str. 468.
[2] Kariakin i Angiełow, 470.
[3] Vanino, t. I, str. 603; Kariakin i Angiełow, str. 470.

3. *Miedź.* Rozpuszcza się 0,5 g Pb w 3 ml 5 n HNO_3 i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się w 20 ml gorącej wody i jeśli zachodzi potrzeba, dodaje tyle HNO_3, aby roztwór był klarowny. Chłodzi się, dodaje 10 ml 0,01-proc. roztworu dwubenzylodwutiokarbaminianu cynkowego w CCl_4 i wstrząsa przez 2 min. Żółte zabarwienie warstwy CCl_4 nie może być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy tak samo ekstrahuje się mieszaninę zawierającą 0,005 mg Cu^{2+}, 20 ml wody i tę samą ilość 5 n HNO_3, jakiej użyto do badanego roztworu.

4. *Żelazo.* Do 76 ml roztworu A (p. próba 1) dodaje się 20 ml wody i 10 ml stęż. H_2SO_4, odstawia na 5 min i sączy. Przesącz odparowuje się do pojawienia się białych dymów, chłodzi, dodaje 5 ml wody i znowu odparowuje jak poprzednio, chłodzi, dodaje 100 ml wody i 100 ml bezw. alkoholu, odstawia na 2 godz i sączy. Odparowuje się alkohol, a pozostałość rozcieńcza wodą do 95 ml (roztwór. B).

Do 5 ml roztworu B (tzn. 1 g Pb) dodaje się 5 ml wody, 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej jak w przypadku badania PbO (str. 516).

5. *Całkowita zawartość metali obcych.* 50 ml roztworu B (10 g Pb) odparowuje się w kwarcowej parownicy do sucha i słabo praży. Powinno pozostać najwyżej 2 mg osadu.

6. *Arsen.* Do 25 ml roztworu B (5 g Pb) dodaje się 25 ml wody i 10 ml stęż. HCl zawierającego 0,033 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ i przenosi do aparatu do oznaczania As. Plama nie może być większa od pochodzącej od 0,005 mg As.

Ozon

O_3

Озон — Ozone — Ozon

C. cz. 47,998

Własności

Bezbarwny, w grubych warstwach niebieskawy gaz o gęstości 2,144 g/l w warunkach normalnych. Jako ciecz jest barwy niebieskiej. Tt. —249,6 °C, tw. —111,5 °C, temp. kryt. —12,1 °C. Gęstość cieczy 1,57 (—183 °C).

Silny utleniacz. Szybko rozkłada się po ogrzaniu do temperatury ok. 100 °C lub w temp. pokojowej w obecności substancji działających katalitycznie (np. MnO_2). Odznacza się charakterystycznym zapachem, wyczuwalnym jeszcze w stężeniu 1 obj. O_3 na 500 000 obj. powietrza. W większych stężeniach działa szkodliwie na organizmy ludzkie.

W wodzie rozpuszcza się znacznie lepiej od tlenu: w 1 obj. wody rozpuszcza się 0,49 obj. O_3 w temp. 0 °C.

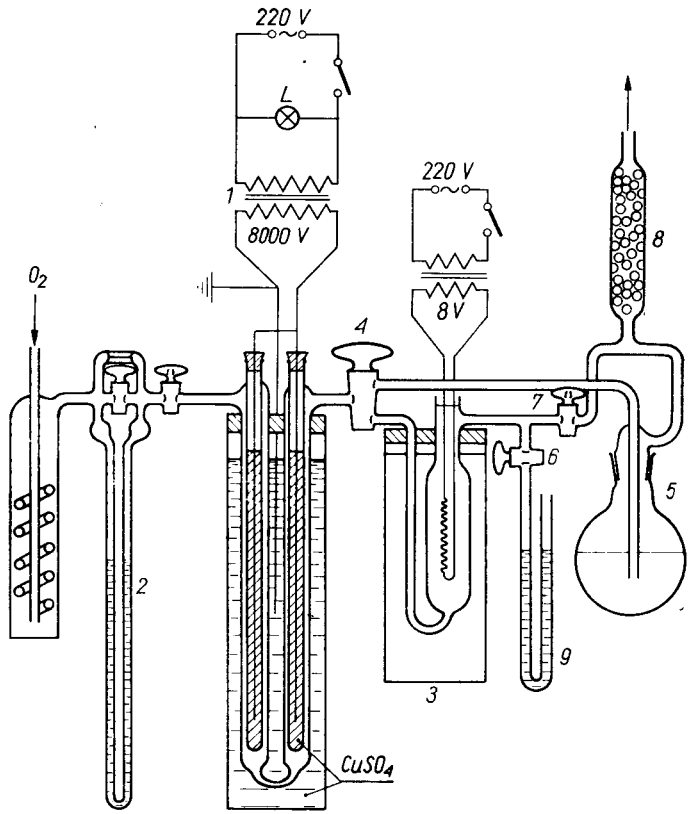
U w a g a. *W ciągu kilku minut niszczy gumę. Powoduje poczernienie ogrzanej blaszki srebrnej (reakcja charakterystyczna).*

Otrzymywanie

1) Ozon otrzymuje się zwykle wskutek cichych wyładowań elektrycznych w aparatach, zwanych ozonizatorami. Ozonizator typu Simensa i Berthelota wraz z urządzeniem do analizy ozonu przedstawiono [1] na rys. 22. Rury

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 307.

wyładowcze są z cienkościennego, miękkiego szkła (a nie jenajskiego). Wewnętrza rurka o średnicy 10—12 mm jest osadzona centrycznie w zewnętrznej rurze i oddalona od niej o 1 mm. Dla zachowania tego odstępu dobrze jest do dolnego końca wewnętrznej rurki przytopić 3 szklane perełki (a nie robić



Rys. 22. Otrzymywanie O_3 (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 307 rys. 157)

3 wydęcia, gdyż wtedy w tych miejscach nastąpią przebicia). Pojedyncze rury łączy się parami u dołu, tak że tlen wpływa górą do jednej rury i wypływa górą z drugiej rury. Takie pary można łączyć ze sobą równolegle. Ozonizatory umieszcza się w cylindrze szklanym o wysokości 30—40 cm, który podobnie jak rurki wewnętrzne ozonizatorów napełnia się rozc. roztworem $CuSO_4$. W rurkach wewnętrznych roztwór $CuSO_4$ znajduje się nieco wyżej niż w cylindrze. Cienkie druty ze stali V2A, osadzone w korkach gumowych, łączy się z biegunami małego transformatora *1*, wytwarzającego w obwodzie wtórnym napięcie 8000 V. Jeden z biegunów, połączony z roztworem $CuSO_4$ w cylindrze, uziemia się.

Tlen pobiera się z butli stalowej, suszy stęż. H_2SO_4 i mierzy przepływomierzem *2*. Jeśli wymagane jest, aby ozonowany tlen był wolny od tlenków azotu, stosuje się tlen otrzymany elektrolitycznie. Szybkość przepływu tlenu 2—4 l/godz.

Do oznaczania zawartości O_3 w tlenie służy urządzenie *3*. Przez dwudrożny kurek *4* ozonizowany tlen zamiast do naczynia reakcyjnego *5* kieruje się do naczynia *3* połączonego z manometrem *9* napełnionym H_2SO_4. Kurek *4* najlepiej jest smarować P_2O_5, który z wilgocią utworzy HPO_3. Dolny i górny brzeg kurka smaruje się zwykłym smarem, aby HPO_3 nie rozpłynął się zbyt szybko i nie spowodował nieszczelności kurka. Pozostałe kurki smaruje się zwykłym smarem do kurków. Wewnątrz naczynia *3* znajduje się spirala platynowa, połączona z małym transformatorem. Naczynie *3* znajduje się w dużej łaźni wodnej, zabezpieczającej stałość temperatury.

Przebieg doświadczenia jest następujący: przemywa się całą aparaturę tlenem. Przekręca się kurek *4* i kieruje tlen do naczynia *3*, włącza transformator *1* (dobrze jest w pierwotny obwód włączyć czerwoną żarówkę kontrolną), reguluje szybkość przepływu O_2 i przez pewien czas przemywa naczynie *3*. Przekręca się kurek *4* w kierunku naczynia reakcyjnego *5*, zamyka kurek *7*, a po skontrolowaniu położenia zerowego manometru *9* — także kurek *6*. Następnie przepuszcza się prąd przez spiralę Pt w ciągu kilku minut, po wyłączeniu prądu otwiera kurek *6* i odczytuje położenie menisku (oczywiście, gdy już się nie zmienia). Włącza się jeszcze raz prąd elektryczny dla sprawdzenia, czy rozkład O_3 był zupełny. Na podstawie wzrostu ciśnienia w naczyniu *3* można obliczyć zawartość O_3. Można też skalę manometru wycechować w procentach O_3. Dla kontroli można oznaczyć O_3 jodometrycznie ($O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + J_2 + 2\,KOH$; J_2 oznacza się 0,1 n $Na_2S_2O_3$).

Tlen z ozonem, wypływający z naczynia reakcyjnego, przepływa przez rurę *8*, wypełnioną kawałkami szkła, które są zwilżone stęż. roztworem KOH w celu rozłożenia O_3.

W aparacie tym uzyskuje się 10—12% ozonu w tlenie. Należy jednak dobrze chłodzić ozonizatory.

U w a g a. *Ze względu na wysokie napięcie należy zastosować odpowiednie środki ostrożności.*

2) Aby otrzymać czysty ozon [1], przepuszcza się ozonizowany tlen przez naczyńko kondensacyjne, chłodzone parami ciekłego powietrza, w którym O_3 ulega kondensacji. Chłodząc naczyńko ciekłym powietrzem, usuwa się O_2 za pomocą pompy rotacyjnej, a następnie dyfuzyjnej. Uzyskuje się ciecz zawierającą do 70% O_3. Resztę O_2 można usunąć, umieszczając naczyńko kondensacyjne w odległości kilku centymetrów ponad ciekłym powietrzem, aż 2/3—3/4 obj. kondensatu wyparuje. Resztę stanowi czysty ozon.

Nie należy jednak otrzymywać go w większej ilości niż kilka miligramów, gdyż substancja ta może gwałtownie eksplodować pod wpływem uderzenia czy w zetknięciu z substancjami org.

3) Tlen z zawartością 12,5% O_3 można także otrzymać [2] przez elektrolizę H_2SO_4 (1,08) w temp. poniżej 10 °C, stosując dużą gęstość anodową prądu i elektrody platynowe. Bardziej wydajna jest elektroliza 40-proc. $HClO_4$ w temp. —56 °C.

[1] Lux, str. 655.
[2] Lux, str. 709.

Pallad

Pd

Palladium — Палладий — Palladium — Palladium

C. at. 106,4

Własności

Srebrzystobiały metal o strukturze regularnej, przypominający Pt. W stanie sproszkowanym jest czarny. Gęstość $d^{20} = 11{,}97$, tt. 1554 °C, twardość 4,89 (wg skali Mohsa). W temp. ciemnoczerwonego żaru łączy się z tlenem, tworząc PdO, który w wyższej temperaturze rozkłada się; łączy się również z fluorem (PdF_2), chlorem ($PdCl_2$), siarką czy selenem, nieco mniej energicznie z fosforem i arsenem. Rozpuszcza się w stęż. HNO_3, H_2SO_4, a w stęż. HCl — tylko w obecności powietrza lub wolnego chloru. Najlepiej rozpuszcza się w wodzie królewskiej. Odznacza się dużą zdolnością do absorbowania wodoru (wodór rozpuszcza się w palladzie w stanie atomowym) i w związku z tym przepuszcza wodór już w temp. 240 °C.

Wymagania techniczne dla Pd, Pt, Ir i Rh wg GOST 8395-57 ze zmianami z 1957 i 1959 r. [1]

Gatunek	Skład chemiczny, %										
	Pt	Ir	Pd	Rh	Zanieczyszczenia maks. %						
					Pd, Ir Rh	Pt, Rh Pd	Pt, Ir Pd	Pt, Ir Rh	Au	Fe	Łącznie
Pł 99,9	99,9				0,07	—	—	—	0,01	0,01	0,10
Pł 99,8	99,8				0,13	—	—	—	0,01	0,03	0,20
Pł 99,7	99,7				0,20	—	—	—	0,03	0,04	0,30
I 99,7	—	99,7	—	—	—	0,20	—	—	0,04	0,06	0,30
Rd 99,7	—	—	—	99,7	—	—	0,20	—	0,04	0,06	0,30
Pd 99,8	—	—	99,8	—	—	—	—	0,13	0,01	0,03	0,20
Pd 99,7	—	—	99,7	—	—	—	—	0,20	0,03	0,06	0,30

[1] Nie podaję danych dla stopów tych metali.

Otrzymywanie

1) Na roztwór $PdCl_2$ lub Na_2PdCl_4 działa się [1] NH_4Cl w celu strącenia Pt w postaci $(NH_4)_2PtCl_6$. Przesącz gotuje się z nadmiarem NH_4OH, w razie potrzeby sączy i przesącz zakwasza HCl. Powinien wydzielić się jasnożółty osad $[PdCl_2(NH_3)_2]$. Brudnożółta barwa osadu świadczy o obecności Rh w postaci $RhCl_3 \cdot 5NH_3$. W celu pozbycia się Rh umieszcza się osad w zimnym roztworze wodnym amoniaku. $RhCl_3 \cdot 5NH_3$ nie rozpuszcza się. Sączy się i przesącz zakwasza HCl. Strąca się jasnożółty osad $[PdCl_2(NH_3)_2]$, który redukuje się, prażąc w strumieniu H_2. Otrzymuje się Pd w postaci jasnoszarej gąbczastej masy.

2) Tak otrzymany Pd może jeszcze zawierać Cu. W celu oczyszczenia rozpuszcza się [2] Pd w wodzie królewskiej, odparowuje nadmiar kwasu i w obecności HNO_3, który Pd^{2+} utlenia do Pd^{4+}, działa się salmiakiem. Strąca się czerwony osad $(NH_4)_2PdCl_6$, nie zawierający już Cu. Redukuje się, jak podano w metodzie 1.

3) Koloidalny Pd. Do roztworu 2 g protalbinianu sodowego w 50 ml wody [1] (koloid ochronny) powoli dodaje się z niewielkim nadmiarem NaOH, a następnie roztwór 1,6 g $PdCl_2$ (co odpowiada 1 g Pd) w 25 ml wody. Do otrzymanej czerwonobrunatnej, przezroczystej cieczy dodaje się kroplami wodzian hydrazyny. Pd ulega redukcji, a ciecz pieni się. Po upływie 3 godz czarny roztwór poddaje się dializie. Roztwór pozbawiony elektrolitów odparowuje się w temp. 60—70 °C i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem (próżnią) nad H_2SO_4. Otrzymuje się czarne, błyszczące płytki, całkowicie rozpuszczalne w wodzie. 1 obj. roztworu zawierającego ok. 50% Pd może pochłaniać do 300 razy większą objętość H_2.

4) Czerń palladowa. Roztwór $PdCl_2$ redukuje się [3] mrówczanem sodowym. W temp. pokojowej reakcja przebiega powoli, natychmiast zaś — w temp. 50 °C. Czerń palladowa w postaci wodnej zawiesiny odznacza się wielokrotnie większą zdolnością rozpuszczania H_2 w stosunku do stanu suchego.

Palladawy chlorek

$PdCl_2$ $PdCl_2 \cdot 2H_2O$

Palladium chloratum — Хлористый палладий, хлорид палладия (II) — Palladium chloride — Palladium(II)-chlorid

C. cz. 177,3 C. cz. 213,3

Własności

$PdCl_2 \cdot 2H_2O$ — tworzy drobne, czerwonobrunatne, pryzmatyczne, higroskopijne kryształy, które po lekkim ogrzaniu tracą wodę, tworząc $PdCl_2$, który jest ciemnobrunatną, silnie higroskopijną substancją o gęstości $d^{18} = 4{,}00$, rozkładającą się po silnym ogrzaniu. Rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i acetonie. W roztworze ulega redukcji do Pd pod działaniem H_2, CO i innych substancji redukujących. Przechowuje się w zatopionych ampułkach.

[1] P. Haas, p. Brauer, tłum. ros., str. 723.
[2] W. Geibel, p. Van Arkel, str. 376.
[3] R. Böttger: *Ber.* **37**, 134 (1904).

Wymagania techniczne

	ZN-63/MPCh/N-999		TWT/FOGh/Odcz./83/58 TY MXII 2323-50
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość $PdCl_2$ min., %	99	98,5	
Zawartość Pd min., %			59

Otrzymywanie bezwodnego $PdCl_2$

1) W porcelanowej łódeczce ogrzewa się [1] gąbczasty Pd w strumieniu suchego Cl_2 w temperaturze ciemnoczerwonego żaru. Produkt reakcji po sproszkowaniu ponownie chloruje się.

2) 2,5 g metalicznego Pd przez godzinę myje się [2] stęż. HCl, po czym metal przenosi do kolbki, dodaje 13 ml HCl (1,19; cz. d. a.) i 4,5 ml HNO_3 (1,34; cz. d. a.), przykrywa kolbę szkiełkiem zegarkowym i pozostawia na kilka godzin. Ciecz miesza się i ogrzewa na łaźni wodnej, aż ustanie rozpuszczanie się Pd. Ciecz zlewa się i odparowuje do sucha na łaźni wodnej, przykrywając parownicę lejkiem dla ochrony roztworu przed pyłem. Gdy zacznie się krystalizacja, dodaje się 5 ml HCl (1,19; cz. d. a.) i stale miesza. Wilgotną masę rozciera się i suszy na łaźni wodnej.

Pozostałość rozpuszcza się w 2 ml HCl i 18 ml wody, ogrzewa przez godzinę, zlewa roztwór i jeśli zachodzi potrzeba, dodaje HCl i wody w celu rozpuszczenia reszty substancji. Roztwór sączy się przez sączek bezpopiołowy, odparowuje, chroniąc przed pyłem, suszy najpierw na łaźni wodnej do zaniku zapachu HCl, a następnie w suszarce w temp. 100—120 °C. Uzyskuje się 4 g preparatu. Wydajność ilościowa.

Oznaczanie zawartości Pd [2]

0,25 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml ciepłego HCl (1,05) i rozcieńcza wodą do 100 ml. Dodaje się 100 ml 1-proc. alkoholowego roztworu dwumetyloglioksymu, ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej i sączy na gorąco. Osad przemywa się gorącą wodą, suszy, praży i waży pozostałość (Pd).

Pirofosforowy kwas

$H_4P_2O_7$

(Kwas dwufosforowy)

Acidum pyrophosphoricum — Пирофосфорная кислота — Pyrophosphoric acid — Pyrophosphorsäure, Diphosphorsäure

C. cz. 177,97

Własności

Bezbarwna, szklista masa lub kryształy topniejące w temp. 61 °C. Rozpuszczony w zimnej wodzie dość długo nie ulega zmianie, lecz w gorącej wo-

[1] O. Ruff i A. Ascher: *Z. anorg. Chem.* **183**, 208 (1929).
[2] Kariakin i Angiełow, str. 444.

dzie przemienia się w H_3PO_4. Dość mocny kwas (stałe dysocjacji w temp. 18 °C: $K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$, $K_3 = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ i $K_4 = 6{,}0 \cdot 10^{-9}$), tworzy sole 2 typów $M_4P_2O_7$ i $M_2H_2P_2O_7$ (gdzie M oznacza metal jednowartościowy). Rozpuszcza się także w alkoholu i eterze.

U w a g a. *Sole tego kwasu są trujące.*

Wymagania techniczne wg Gost 5653-51

Gatunek	Cz.
Zawartość $H_4P_2O_7$ min., % (resztę stanowi H_3PO_4)	50
Największa ilość zanieczyszczeń, %	
1) chlorki (Cl)	0,002
2) żelazo (Fe)	0,003
3) siarczany (SO_4)	wg przep.[1])
4) kwas metafosforowy	wg przep.[2])

Otrzymywanie

1) Kwas ortofosforowy (w nadmiarze) ogrzewa [3]) się z $POCl_3$. Zachodzi reakcja $5\,H_3PO_4 + POCl_3 = 3\,H_4P_2O_7 + 3\,HCl$. Jeżeli jest nadmiar $POCl_3$, tworzy się HPO_3. Mieszaninę ostrożnie odparowuje się w platynowej parownicy w temp. 180 °C i krystalizuje w chłodzonym eksykatorze.

2) W platynowej parownicy ogrzewa się [4]) H_3PO_4 (1,7; cz.) w temp. 250 °C w ciągu 6—7 godz dopóty, dopóki z wziętej próbki kwasu po rozpuszczeniu w wodzie i zobojętnieniu amoniakiem nie będzie strącać się czysto biały osad $Ag_4P_2O_7$ (a nie żółtawy od domieszki Ag_3PO_4) po dodaniu $AgNO_3$.

Proces odwadniania można też kontrolować, oznaczając zawartość $H_4P_2O_7$ w preparacie. W tym celu 0,2—0,3 g preparatu po dokładnym zważeniu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 5 kropli roztworu błękitu bromofenolowego i miareczkuje 0,1n NaOH do zmiany barwy z żółtej na niebieską z odcieniem fioletowym. Dodaje się 15 ml 1n $ZnSO_4$, miesza i znowu miareczkuje 0,1n NaOH jak poprzednio. Objętość 0,1n NaOH, zużyta w drugim miareczkowaniu, odpowiada zawartości $H_4P_2O_7 \cdot 1$ ml 0,1 n NaOH = 0,00890 g $H_4P_2O_7$.

Kwas oziębia się do temp. 50—60 °C i przelewa do słoja (zimny ma za dużą lepkość). Z 625 g H_3PO_4 (1,7) uzyskuje się 500 g preparatu z zawartością 52—55% $H_4P_2O_7$.

---

[1]) Do roztworu 5 g preparatu w 25 ml wody dodaje się 10 ml HCl (1,19), rozcieńcza do 100 ml, ogrzewa do wrzenia, dodaje 5 ml 10-proc. $BaCl_2$ i przez 2 godz utrzymuje w temp. 60—70 °C. Roztwór nie powinien zmętnieć.

[2]) Do wodnego roztworu zawierającego w 5 ml 1 g preparatu dodaje się 5 ml świeżo przyrządzonego roztworu białka i miesza nie wstrząsając. Roztwór powinien pozostać przezroczysty. Roztwór białka: wstrząsa się 2 g albuminy z 100 ml wody i sączy lub rozpuszcza się białko jaja kurzego w czterokrotnej ilości wody.

[3]) R. Klement, p. Brauer, tłum. ros., str. 273.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 269.

3) Preparat o bardzo wysokiej zawartości $H_4P_2O_7$ można otrzymać [1] następującymi sposobami:

a) Odparowywanie 85-proc. H_3PO_4 na łaźni wodnej i z zastosowaniem próżni, aż strata masy wyniesie 25—30 g na 100 g 85-proc. H_3PO_4.

b) Powolne dodawanie w małych ilościach (3—5 g) P_2O_5 do ogrzewanego i mieszanego 85-proc. H_3PO_4. Potrzeba ok. 100 g P_2O_5 na 100 g 85-proc. H_3PO_4.

c) Dodawanie wody do kwasu czterofosforowego ($H_6P_4O_{13}$); 3 g wody lub 12 g 85-proc. H_3PO_4 należy dodać do 100 g handlowego $H_6P_4O_{13}$. Dodaje się powoli i wstrząsa, gdyż mieszanie jest utrudnione ze względu na lepkość.

Oznacza się zawartość P_2O_5 i ewentualnie dodaje wody, tak aby zawartość wynosiła 79,76% (teoret. zawartość P_2O_5 w $H_4P_2O_7$). Kwas krzepnie samorzutnie; w temp. pokojowej w ciągu 2 tygodni, na lodzie w ciągu kilku dni krzepnie na bryłę zawierającą 85—95% $H_4P_2O_7$ i ług pokrystaliczny złożony z H_3PO_4, HPO_3 i $H_5P_3O_{10}$. Ponieważ krzepnięcie jest związane z niewielkim wzrostem objętości, mogą pęknąć naczynia szklane. Używa się dużych butli lub naczyń z ołowiu albo nierdzewnej stali.

Pirosiarkowy kwas

$H_2S_2O_7$

(Kwas dwusiarkowy)

Aciudm pyrosulfuricum — Пиросерная кислота — Pyrosulphuric (pyrosulfuric) acid — Pyroschwefelsäure, Dischwefelsäure

C. cz. 178,14

Własności

Bezbarwna lub lekko żółta, krystaliczna masa, silnie higroskopijna i silnie dymiąca na powietrzu (wydziela SO_3) o gęstości 1,97 (20 °C) i tt. 35,1 °C.

$H_2S_2O_7$ jest składnikiem dymiącego H_2SO_4 (oleum) [2], będącego mieszaniną H_2SO_4 i SO_3. W kwasie pirosiarkowym stosunek H_2SO_4 do SO_3 wynosi 1 : 1 (zawiera więc ok. 45% wolnego SO_3). Pod nazwą oleum rozumie się też mieszaniny zawierające więcej lub mniej wolnego SO_3 niż $H_2S_2O_7$. Od zawartości wolnego SO_3 zależy stan skupienia oleum. Przy zawartości wolnego SO_3 w granicach 0—30% lub 60—70% oleum jest ciekłe, w innych przypadkach — stałe.

$H_2S_2O_7$ względnie oleum rozpuszcza się w wodzie z syczeniem i wydzieleniem znacznej ilości ciepła. Substancje organiczne zwęgla szybciej niż H_2SO_4 i dlatego należy się z nim obchodzić szczególnie ostrożnie. Na skórze już po bardzo krótkim działaniu powoduje trudno gojące się oparzenia. *Nie wolno go zmywać ze skóry,* gdyż to powoduje szczególnie niebezpieczne oparzenia. Usuwa się go suchą ściereczką itp., a następnie stosuje się zmywanie.

[1] J. E. Malovan, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 96.

[2] Gęstość dymiącego H_2SO_4 w zależności od zawartości wolnego SO_3, p. Poradnik, str. 124 i 125.

Wymagania techniczne dla dymiącego H_2SO_4 (*Acidum sulfuricum fumans — Дымящая серная кислота — Sulphuric acid fuming, oleum — Rauchende Schwefelsäure, Oleum*)

	WWT (1961)		ZN-60/MPCh/ — projekt	TY MXП-1477-53[1]			Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość wolnego SO_3, %	20—23		25	62	62	62	20—23[2]
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) pozostałość nielotna	0,002	0,004	0,005	0,001	0,002	0,01	0,002
2) chlorki (Cl)	0,0002	0,0005	0,0005	0,0001	0,0002	0,0005	0,0002
3) azotany (NO_3)	0,0001	0,0005		0,0001	0,0002	0,0005	<0,0001
4) amon (NH_4)	0,0002	0,001					0,0003
5) metale ciężkie (Pb)	0,0003	0,0005	0,0006	0,0002	0,0005	0,0005	
6) żelazo (Fe)	0,0002	0,001	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0003	0,0002
7) arsen (As)	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
8) selen (Se)	0,0003	0,0005					
9) substancje redukujące $KMnO_4$ (jako O lub SO_2)	0,002	0,005	0,002(SO_2)				

Otrzymywanie

Oleum otrzymuje się przez zmieszanie stęż. H_2SO_4 z SO_3 lub z oleum o wyższej zawartości wolnego SO_3. Ilości przeznaczone do zmieszania oblicza się ze wzoru Gerstera

$$X = 100 \frac{b - a}{a - c}$$

gdzie: X — ilość kwasu siarkowego, którą trzeba dodać do 100 cz. wag. oleum, a — całkowita zawartość SO_3 w sporządzanym oleum, b — całkowita zawartość SO_3 w 100 cz. rozcieńczanego oleum, c — całkowita zawartość SO_3 w użytym H_2SO_4 (c można obliczyć, mnożąc procentową zawartość H_2SO_4 przez 0,816).

Z H_2SO_4 zawierającego niewielki nadmiar SO_3 można przez krystalizację otrzymać kryształy $H_2S_2O_7$, które umieszczone nad niezupełnie jeszcze stęż. H_2SO_4 tracą nadmiar SO_3, znajdującego się w resztkach ługu pokrystalicznego, zawartego w kryształach [3].

Badanie czystości dymiącego H_2SO_4 (wg E. Mercka) [4]

1. Zawartość SO_3. Odważa się ok. 1 g preparatu pobranego za pomocą pipety z kulką i kranem, ostrożnie wlewa do 10 ml wody w porcelanowej parownicy, roz-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 268.
[2] Może też być 15—18% i 30—33%.
[3] Gmelin, Nr systematyczny 9 (siarka). Część B2, str. 624 (wyd. 9).
[4] Wymagania techniczne (z 1939 r.) takie, jak wg WWT (1961 r.) dla gatunku cz. d. a. z tym, że nie normują substancji nielotnych, a NO_3^- może być do 0,0003%, Fe do 0,0004%, metali ciężkich (Pb) do 0,0005%, Pb do 0,0003%. Kwas zawiera 10—12% wolnego SO_3 (83,5—83,8% całkowitego SO_3).

twór zmywa do kolby miarowej, rozcieńcza do 100 ml i miesza. 25 ml roztworu miareczkuje się 0,2 n KOH w obecności oranżu metylowego. 1 ml 0,2 n KOH = = 0,008006 g SO_3.

Znalezioną ogólną zawartość SO_3 (x) można przeliczyć na wolny SO_3, np. wg wzoru: $\frac{x - 81{,}63}{0{,}183}$ = % wolnego SO_3 [1]).

2. Chlorki. 2,1 ml preparatu (4 g) ostrożnie dodaje się do 15 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml, dodaje po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$ i pozostawia na 30 min. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $8 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

3. Azotany. Po zmieszaniu 3,7 ml preparatu (7 g) w szklanej parownicy z 5 ml siarczanu dwumetyloaminy (p. str. 64) nie powinno się zaobserwować niebieskiego zabarwienia.

4. Selen. W 8,8 ml preparatu (16,6 g) rozpuszcza się 0,01 g fosforanu kodeiny i ogrzewa przez 1 min na łaźni wodnej. Może być słabo żółte zabarwienie, lecz nie powinno ono być ani zielone, ani czerwone.

5. Metale ciężkie. 2,6 ml preparatu (5 g) odparowuje się na łaźni piaskowej, osad rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 20 ml. dodaje 0.3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Ołów. 1,1 ml preparatu (2 g) wlewa się ostrożnie do 10 ml wody, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, rozcieńcza do 20 ml, dodaje jeszcze 2 ml NH_4OH, 3 razy wytrząsa z 2,5 ml ditizonu [2]) i 5 ml CCl_4 i jeden raz z 5 ml CCl_4; połączone wyciągi CCl_4 przemywa się 3 razy 5 ml 2,5-proc. KCN i 5 ml wody, a potem 3 razy 20 ml wody, a w końcu wytrząsa z 5 ml 25-proc. HCl i 20 ml wody. Warstwę CCl_4 oddziela się, rozcieńcza za pomocą CCl_4 do 30 ml i sączy. Do porównania służy roztwór kontrolny: do osadu po odparowaniu 8 ml 10-proc. NH_4OH dodaje się 0,5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, zobojętnia, dodaje $6 \cdot 10^{-6}$ g Pb^{2+}, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 2 ml NH_4OH i postępuje dalej jak poprzednio (od słów „3 razy wytrząsa"). Zielone zabarwienie tej próby powinno być ciemniejsze niż w próbie z preparatem.

7. Żelazo. 1,3 ml preparatu (2,5 g) dodaje się do 15 ml wody, natychmiast dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3, chłodzi, rozcieńcza do 18 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

8. Sole amonowe. 2,6 ml preparatu dodaje się do 57 ml wody, chłodzi, dodaje 25 ml NaOH (1,3; wolny od N) i 2 ml odczynnika Nesslera. Żółte zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $1 \cdot 10^{-5}$ g NH_4^+.

9. Arsen. Do aparatu Marsha, w którym wywiązuje się H_2 działaniem 20-proc. H_2SO_4 na 20 g granulek Zn (bez As), wlewa się zimny roztwór 53 ml preparatu w 145 ml wody. Po godzinie nie powinno być nalotu As w rurce redukcyjnej.

10. Substancje redukujące $KMnO_4$ (w przeliczeniu na tlen). Do roztworu 1,1 ml preparatu w 59 ml wody dodaje się 0,05 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać przez 5 min.

---

[1]) Dokładniejsze są obliczenia wg tablic, np. Lunge-Berla (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7 wyd., t. I, str. 874) lub Poradnika, str. 124.

[2]) 0,02 g ditizonu rozpuszcza się w 100 ml CCl_4, czterokrotnie wytrząsa z 50 ml porcjami 0,05-proc. NH_4OH, połączone wyciągi wodne sączy, dodaje 100 ml CCl_4 i 1 ml 25-proc. HCl i natychmiast wytrząsa. Warstwę CCl_4 kilkakrotnie przemywa się wodą i sączy. Do prób bierze się 1 cz. roztworu ditizonu w CCl_4 i 2 cz. CCl_4.

Platyna

Pt

Platinum — Платина — Platinum — Platin

C. at. 195,09

Własności

Srebrzystoszary, błyszczący, ciągliwy metal o strukturze regularnej. Może być także w postaci czarnego proszku (czerń platynowa) lub w postaci gąbczastej. Gęstość $d^{20} = 21{,}447$, tt. 1773,5 ± 1 °C. Jest tak twarda jak miedź. Na powietrzu i w wodzie nie zmienia się. Nie rozpuszcza się w kwasach. Rozpuszcza się w gorącej wodzie królewskiej (tworzy się kwas chloroplatynowy). Na platynę działają halogeny, stopione nadtlenki i wodorotlenki alkaliczne oraz arseniany i fosforany w obecności substancji redukujących.

Wymagania techniczne, p. pallad (str. 529).

Otrzymywanie

1) Czysta platyna. a) Platynę w postaci drobnych skrawków lub gąbki rozpuszcza się [1] w możliwie czystej wodzie królewskiej. Roztwór zlewa się lub lewaruje do parownicy porcelanowej, ostrożnie odparowuje, pozostałość rozpuszcza w HCl lub gorącej wodzie, roztwór silnie rozcieńcza wodą, ogrzewa do temp. 80 °C i lekko alkalizuje sodą. Następnie w ciągu krótkiego czasu przepuszcza się strumień Cl_2. Strąca się IrO_2. Dodanie kilku mililitrów alkoholu przyspiesza wydzielenie się osadu, który początkowo ma charakter koloidalny. Odczyn powinien być słabo zasadowy, lecz im bliższy jest pH 7, tym dokładniej można wydzielić IrO_2 (i inne tlenki).

Inne metale grupy platyny można strącić jako tlenki działaniem podchlorynu. Jedynie RuO_2 rozpuszcza się w nadmiarze podchlorynu z utworzeniem lotnego RuO_4. Z przesączu strąca się Pt za pomocą NH_4Cl. Osad $(NH_4)_2PtCl_6$ odsącza się i gotuje z wodą w celu rozpuszczenia możliwych niewielkich ilości $(NH_4)_2PdCl_6$. Przez wyprażenie $(NH_4)_2PtCl_6$ uzyskuje się Pt wolną od innych metali z grupy platynowców i Au. Gdyby jednak Pt zawierała Ir, proces oczyszczania ponawia się.

b) 5 g techn. Pt stapia się [2] z 10-krotną ilością Pb w tyglu z węgla retortowego z nakrywką, umieszczonym w tyglu glinianym napełnionym węglem drzewnym. Pozostawia na 4—5 godz w temp. 1000 °C. Oziębiony stop rozpuszcza się w ciepłym bardzo rozc. HNO_3, aż ustanie wydzielanie się pęcherzyków gazu. Do roztworu przechodzi ok. 98,4% użytego Pb, nieco Pt, Rh i Fe oraz w całości Pd i Cu. Pozostały czarny proszek odsącza się, przemywa i rozpuszcza w mieszaninie złożonej z 2 obj. HNO_3, 8 obj. HCl i 90 obj. H_2O. Po upływie 5—7 godz rozpuszcza się reszta Pb oraz Pt i Rh, a pozostają szare blaszki stopu, zawierającego Ir, Ru i część Fe (jeśli znajdowało się w Pt), które odsącza się. Przesącz stęża się przez odparowywanie, strąca Pb

[1] P. Haas, p. Brauer, tłum. ros., str. 714 lub H. L. Grube, p. Brauer, t. II, str. 1357.
[2] Vanino, t. I, str. 764; Kariakin i Angiełow, str. 446.

za pomocą H_2SO_4, znowu odparowuje, dodaje wody chlorowej i roztwór doprowadzony do objętości ok. 100 ml wlewa na zimno do nasyconego roztworu NH_4Cl. Mieszaninę ogrzewa się do temp. 100 °C i pozostawia do ostygnięcia. Wydzielają się kryształy $(NH_4)_2PtCl_6$ zawierające Rh. Przemywa się je przez dekantację i za pomocą nasyconego roztworu NH_4Cl zmywa na sączek. Przesącz i wody z przemywania odparowuje się, aby po ochłodzeniu wydzieliły się kryształy $(NH_4)_2PtCl_6$ (zawierające Rh). Kryształy te przemywa się i dołącza do znajdujących się na sączku. Po przesuszeniu (razem z sączkiem) przenosi się kryształy do porcelanowej parownicy i redukuje je w niskiej temperaturze gazem świetlnym. Do otrzymanej gąbki Pt dodaje się w tej samej parownicy $KHSO_4$ i stopniowo podwyższa temperaturę do ciemnoczerwonego żaru. Czynność tę powtarza się z $KHSO_4$ tak długo, aż sól, stykając się przez 10 min z metalem, przestanie się barwić. Oziębiony $KHSO_4$ rozpuszcza się w wodzie, a pozostałą platynę przemywa wodą. Resztki $PbSO_4$ usuwa się, działając kolejno roztworem $(NH_4)_2CO_3$ i HNO_3, a w końcu preparat myje się rozcieńczonym HF, wodą i praży.

2) Czerń platynowa. a) 20 ml roztworu H_2PtCl_6, zawierającego 5 g Pt, oziębia się [1] do temp. —10 °C i mieszając powoli dodaje do niej 105 g 50-proc. KOH, uważając przy tym, aby temperatura nie przekroczyła +4—6 °C. Następnie ogrzewa się do temp. 55—60 °C w ciągu 30 min. Osad przemywa się przez dekantację do usunięcia chlorków i NaOH, odsącza (wyciska bibułą) i na 10—12 godz umieszcza w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5 lub H_2SO_4.

b) 5-proc. H_2PtCl_6 ogrzany do wrzenia zobojętnia się [2] roztworem Na_2CO_3 i wlewa do wrzącego roztworu mrówczanu sodowego. Od razu strąca się czarny osad Pt, który przemywa się i suszy, jak podano w metodzie 2a.

3) Gąbczasta platyna. $(NH_4)_2PtCl_6$ w platynowej parownicy praży się w temperaturze ok. 600 °C, produkt gotuje z HCl, przemywa wodą i ponownie słabo praży w platynowej parownicy.

4) Koloidalna platyna [3]. a) 50 ml 0,01 n H_2PtCl_6 lekko alkalizuje się roztworem Na_2CO_3, ogrzewa i dodaje 7,5 ml 0,1n pirokatechiny. Otrzymany brunatnożółty roztwór po krótkim czasie dializuje się.

b) Do 75 ml 0,06-proc. H_2PtCl_6 dodaje się 4 ml 0,2n NaOH i ogrzewa do wrzenia. Po zdjęciu z ognia dodaje się 5 ml 0,4-proc. formaldehydu. Po ponownym ogrzaniu do wrzenia dodaje się jeszcze 5 ml tego roztworu formaldehydu i ogrzewa w dalszym ciągu. Początkowo jasnożółty roztwór szybko ciemnieje. Aby zapobiec strącaniu się Pt, należy roztwór szybko dializować. Przez gotowanie uzyskany roztwór można stężyć.

c) Rozcieńczony roztwór $PtCl_4$ (1 : 100) miesza się z taką samą objętością roztworu gumy arabskiej (1 : 100), który uprzednio przez 3 godz ogrzewano do temp. 95 °C. Następnie dodaje się kilka kropli rozcieńczonego roztworu wodzianu hydrazyny (1 : 2000). Roztwór już w temp. pokojowej barwi się na brunatno. Gdy dalsze krople roztworu hydrazyny nie powodują zmiany barwy, roztwór dializuje się. Uzyskany preparat jest trwały, można go stężać przez odparowywanie na łaźni wodnej, a przez odparowywanie w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4 uzyskuje się stały preparat rozp. w ciepłej wodzie.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 447.
[2] Vanino, t. I, str. 447.
[3] Vanino, t. I, str. 767—769.

Zamiast $N_2H_4 \cdot H_2O$ można użyć kwasu protalbinowego.

5) Odzyskiwanie Pt z resztek[1]. a) Resztki jak np. bibułę zawierającą Pt, zmiotki Pt, popiół po spaleniu sączków (z Pt) itp. najpierw silnie praży się, następnie przesiewa przez dość gęste sito, rozdzielając na cząstki drobne i grube. Z tych ostatnich usuwa się za pomocą magnesu kawałeczki żelaza. Resztę gotuje się z rozc. HCl (miedź i mosiądz można także usunąć przez gotowanie z rozc. HNO_3), po czym rozpuszcza w wodzie królewskiej. Roztwór odparowuje się do konsystencji syropu (w celu usunięcia tlenków azotu), rozpuszcza w wodzie z dodatkiem rozc. HCl i strąca Pt za pomocą NH_4Cl. Resztę Pt w ługu pokrystalicznym strąca się metalicznym Zn.

Drobne cząstki gotuje się najpierw z rozc. HCl, pozostałość praży i rozpuszcza w wodzie królewskiej. Przesącz odparowuje się do konsystencji syropu, rozpuszcza w wodzie, rozcieńcza HCl i strąca H_2PtCl_6 za pomocą NH_4Cl.

b) Stare częściowo zredukowane preparaty lub roztwory soli Pt przerabia się w następujący sposób: roztwór sączy się, osad rozpuszcza w wodzie królewskiej, sączy i przesącz odparowuje; pozostałość ługuje się gorącą wodą i roztwór dołącza do pierwszego przesączu. Roztwór może zawierać jako zanieczyszczenia sole Na, K, NH_4 i Mg, a oprócz tego alkohol i eter. Do roztworu dodaje się niewielką ilość HCl i działa cynkiem. Gdyby wydzielił się osad K_2PtCl_6, trzeba go redukować na gorąco, aby przeszedł do roztworu. Alkohol i eter należy wcześniej usunąć. Po redukcji (ciecz staje się bezbarwna) ostrożnie zlewa się ciecz znad osadu, osad gotuje ze stęż. HCl i przemywa przez dekantację gorącą wodą do usunięcia jonów Cl.

c) Sole kwasu H_2PtCl_6, a szczególnie $(NH_4)_2PtCl_6$ przerabia się w ten sposób, że praży się je w platynowym tyglu przykrywszy niewielką ilością NH_4Cl. Pozostałość ługuje się wrzącą wodą z dodatkiem HCl i ponownie praży.

U w a g a. *Posługiwanie się platynowym sprzętem laboratoryjnym oraz mycie i czyszczenie naczyń platynowych,* p. np. Katalog wyrobów Działu Metali Szlachetnych Mennicy Państwowej, str. 20—25.

Platynowy chlorek

$PtCl_4$ $PtCl_4 \cdot 5H_2O$

Platinum tetrachloratum — Хлорная платина — Platinic chloride, platinum (IV) chloride — Platin (IV)-chlorid, Platintetrachlorid

C. cz. 336,90 C. cz. 426,98

Własności

$PtCl_4$ tworzy czerwonobrunatne, silnie higroskopijne kryształy, łatwo rozp. w wodzie i acetonie, trudniej w alkoholu. Na powietrzu przyłączają wodę i tworzą $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ (jasnożółte). Z HCl tworzy się H_2PtCl_6.

[1] P. Haas, p. Brauner, tłum. ros., str. 714; Kariakin i Angiełow, str. 448, oraz Vanino, t. I, str. 765.

Otrzymywanie $PtCl_4$

6 g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ w łódeczce umieszcza się [1] w rurze do spalań i powoli ogrzewa w strumieniu Cl_2. W temperaturze ok. 60 °C kryształy topią się w wodzie krystalizacyjnej. Gdy temperatura dojdzie do 115 °C, utrzymuje się ją, aż większość wody wyparuje, po czym stopniowo podwyższa temperaturę do 275 °C, utrzymuje w tej temperaturze przez 30 min i powoli chłodzi do 150 °C. Łódkę wyjmuje się i jej zawartość szybko rozciera na gorąco w moździerzu agatowym, po czym znowu ogrzewa do temp. 275 °C w strumieniu Cl_2. Po półgodzinnym przebywaniu w tej temperaturze chłodzi się do 150 °C w strumieniu Cl_2, usuwa z rury, przenosi do słoja z doszlifowanym korkiem i przechowuje w eksykatorze z substancją odwadniającą. Uzyskuje się 3,7 g $PtCl_4$ (95%). Przez krystalizację z wody można otrzymać wodzian.

Podazotawy kwas

$H_2N_2O_2$

Acidum hyponitrosum — Азотноватистая кислота — Hyponitrous acid — Untersalpetrige Säure

C. cz. 62,03

Własności

Bezbarwne płytki krystaliczne, rozkładające się już w temp. —6 °C, *wybuchają* podczas rozcierania pręcikiem szklanym, a często i bez pocierania. Bardzo dobrze rozp. w alkoholu, gorzej — w eterze, chloroformie i benzenie, trudno — w ligroinie, a bardzo trudno — w eterze naftowym.

Wodne roztwory są w temp. 0 °C dość trwałe, w temp. 25 °C rozkładają się stosunkowo szybko (z wydzieleniem N_2O i N_2). Na przykład 0,1-proc. roztwór chłodzony lodem po godzinie nie wykazuje zmiany, ogrzany do temp. 25 °C po 24 godz jest już w 16% rozłożony. Stężone roztwory po ogrzaniu pienią się.

Otrzymywanie

1) Bezwodny $H_2N_2O_2$ otrzymuje się [2] w następujący sposób: suchy eter nasyca się suchym gazowym HCl, oziębia mieszaniną oziębiającą i tak długo wprowadza zupełnie suchy, czysty $Ag_2N_2O_2$, jak długo przemienia się on w biały AgCl ($Ag_2N_2O_2$ jest barwy żółtej). Roztwór sączy się przez suchy sączek, przenosi do eksykatora, w którym umieszcza się naczyńka ze stałym KOH i stęż. H_2SO_4, i szybko wytwarza próżnię. Wkrótce wydziela się $H_2N_2O_2$.

2) Czysty i wzięty w nadmiarze $Ag_2N_2O_2$ rozciera się [3] możliwie szybko w moździerzu z dobrze chłodzonym rozc. HCl, otrzymanym przez rozpuszczenie gazowego HCl w wodzie do oznaczania przewodnictwa elektrycznego. Otrzymany kwas nie zawiera HCl.

[1] R. N. Keller, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 253.
[2] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 442.
[3] Gmelin, Nr systematyczny **4** (N), str. 878.

Podchlorawy bezwodnik

Cl_2O

(Podtlenek lub tlenek chloru)

Chlorum oxydatum — Окись хлора — Chlorine monoxide, dichloroxide, hypochlorous anhydride — Dichloroxyd, Chlormonoxyd

C. cz. 86,91

Własności

Żółtobrunatny gaz, skraplający się na ciemnobrunatną ciecz, o nieprzyjemnym zapachu, silnie drażniący oczy i przewód oddechowy. Tt. —116 °C, tw. +3,8 °C. W wodzie rozpuszcza się bardzo dobrze, tworząc HClO. Nasycony roztwór wodny zawiera w 100 g wody 143,5 g Cl_2O w temp. —9,4 °C. Rozpuszcza się także w CCl_4 (8 razy lepiej niż w wodzie), przy czym roztwór taki łatwiej jest otrzymać i jest bezpieczniejszy w użyciu niż czysty Cl_2O, który *łatwo eksploduje* pod wpływem iskry, ogrzewania lub w zetknięciu z gumą, korkiem albo inną substancją organiczną. Detonuje też w zetknięciu z P, S, K itp. Bezpiecznie można go przechowywać w temperaturach poniżej —78 °C. W temp. pokojowej rozkłada się powoli, na świetle słonecznym — w ciągu kilku minut, lecz bez wybuchu.

Otrzymywanie

1) 500 g żółtego HgO suszy się w temp. 120 °C i miesza [1] z równą ilością tłuczonych rurek szklanych (kawałki o średnicy większej od 1 cm oraz przechodzące przez sito o 10 oczkach na 1 cm odrzuca się). Mieszaninę tę daje się do rury szklanej o długości 1 m i o średnicy 35 mm, zamkniętej z obu stron korkami z waty szklanej. Do rury tej wprowadza się od dołu z szybkością ok. 15 l/godz strumień suchego Cl_2 zmieszanego z suchym powietrzem w stosunku 1 : 2. Zachodzi reakcja

$$2\,Cl_2 + (n+1)HgO = Cl_2O + HgCl_2 \cdot nHgO$$

Powstający Cl_2O skrapla się w naczyńku chłodzonym mieszaniną acetonu i stałego CO_2; oprócz śladów O_2 i N_2 zawiera on pewną ilość Cl_2. Gdy jednak skropli się tylko ok. 25 g Cl_2O (w podanych warunkach można otrzymać ok. 50 g Cl_2O), kondensat będzie prawie wolny od Cl_2.

W celu oczyszczenia Cl_2O destyluje się pod normalnym ciśnieniem, odrzucając kilka pierwszych mililitrów destylatu i nie destylując do końca. Można też [2] otrzymany Cl_2O przepuścić ponad P_2O_5, a następnie jeszcze raz przez rurę z HgO i w końcu poddać frakcyjnej destylacji (3 razy).

U w a g i. *Ze względu na możliwość eksplozji należy pracować za szybą bezpieczeństwa i operować tylko małymi ilościami substancji.*

Nie należy rękami dotykać żółtego HgO, gdyż powoduje on pękanie skóry. Nie wolno używać korków zwykłych lub gumowych! Aparatura powinna być zaopatrzona w szlify.

[1] G. H. Cady, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 156; M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 273 lub Vanino, t. I, str. 44.

[2] J. J. Wallace i C. F. Goodeve: *Trans. Faraday Soc.* **27**, 649 (1931).

$HgCl_2 \cdot nHgO$ regeneruje się, dając do zawiesiny jego w wodzie o temp. 15 °C nadmiar NaOH. Osad HgO suszy się w temp. 120 °C.

2) Do 450 ml suchego CCl_4 w kolbie o poj. 1 l i 3 szyjkach, zaopatrzonej w mieszadło i chłodzonej lodem, wprowadza się [1] strumień Cl_2 rurką sięgającą dna kolby. Co pewien czas oznacza się zawartość Cl_2 w pobranej próbce cieczy o obj. 1 ml. Gdy zawartość Cl_2 wyniesie co najmniej 50 g na litr, przerywa się dopływ Cl_2, kolbę ogrzewa do temp. 25 °C i dodaje żółty HgO w ilości co najmniej 3,36 g na 1 g Cl_2. Miesza się jeszcze przez 45 min i w tym czasie reakcja powinna przebiec. Roztwór oddziela się od osadu przez sączenie przez gęsty szklany sączek. Początkowa wydajność Cl_2O, wynosząca ok. 97%, spada przy tym do ok. 75%.

Roztwór przechowuje się w ciemnym, zimnym miejscu. HgO regeneruje się, jak podano wyżej.

W celu otrzymania wodnego roztworu HClO wytrząsa się roztwór Cl_2O w CCl_4 z wodą ochłodzoną do temp. 0 °C. Objętość wody w litrach (X) potrzebną do otrzymania roztworu C molarnego, oblicza się wg wzoru

$$X = \frac{2}{86{,}9} \cdot \frac{v \cdot C_1 - 0{,}46 \cdot C^2}{C}$$

gdzie v oznacza objętość roztworu Cl_2O w CCl_4, a C_1 — stężenie Cl_2O w CCl_4 (podane w g/l).

Ciecze wytrząsa się energicznie przez 3 min w rozdzielaczu [2] i usuwa warstwę CCl_4. Roztwór nie zawiera Cl_2, lecz jego stężenie jest zwykle nieco mniejsze (od obliczonego) wskutek rozkładu termicznego lub strat mechanicznych.

Podchlorawy kwas

HClO

Acidum hypochlorosum — Хлорноватистая кислота — Hypochlorous acid — Unterchlorige Säure

C. cz. 52,46

Własności

Istnieje tylko w roztworze. Rozcieńczone roztwory są bezbarwne, stężone — żółte. Maksymalne stężenie wynosi 25%. Roztwory odznaczają się charakterystycznym zapachem, różnym od zapachu Cl_2 i Cl_2O. HClO rozkłada się powoli, szybciej po ogrzaniu na HCl i $HClO_3$, przy czym powstałe HCl reaguje z HClO, tworząc H_2O i Cl_2. Na świetle rozkłada się na $HClO_3$, Cl_2 i O_2, przy czym początkowo reakcja przebiega wg równania $= HClO \longrightarrow HCl + O$, a powstały tlen atomowy utlenia HClO do $HClO_3$. Kwas podchlorawy w roztworach wodnych jest w równowadze z Cl_2O. Podczas wytrząsania roztworu HClO z czterochlorkiem węgla Cl_2O przechodzi do CCl_4, lecz w pozostałym roztworze wodnym znowu tworzy się Cl_2O. HClO jest bardzo słabym kwasem (K = ok. 10^{-8}), lecz silnym utleniaczem. Roztwory HClO należy przechowywać w ciemności i w niskiej temperaturze.

[1] G. H. Cady, loc. cit.

[2] Należy go dokładnie oczyścić w celu usunięcia smaru do kurków.

Otrzymywanie

1) Najbardziej stężone roztwory otrzymuje się [1] przez dodanie wody o temp. 0 °C do ciekłego Cl_2O. Bardziej rozcieńczone roztwory otrzymuje się przez wytrząsanie wody o temp. 0 °C z roztworem Cl_2O w CCl_4, również oziębionym do 0 °C (p. str. 541, metoda 2). Otrzymany HClO jest wolny od Cl_2.

2) 300 g wodzianu chloru $Cl_2 \cdot 6H_2O$ wytrząsa się [2] przez 15 min z 225 g HgO, po czym mieszaninę poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Po oddestylowaniu 1/3 masy mieszaniny i zebraniu destylatu w odbieralniku chłodzonym do temp. —20 °C otrzymuje się zielonkawożółty 25-proc. HClO.

3) Do kolby zawierającej 100 g HgO wlewa się 100 ml wody [3], chłodzi lodem i wprowadza chlor rurką sięgającą dna kolby. Gdy HgO przereaguje (zmiana barwy zgodnie z reakcją $HgO + 2\,Cl_2 + H_2O = 2\,HClO + HgCl_2$), oddestylowuje się (pod zmniejszonym ciśnieniem) otrzymany HClO.

Podfosforawy kwas

H_3PO_2

Acidum hypophosphorosum — Фосфорноватистая кислота — Hypohosphorous acid — Hypo- (albo unter-) phosphorige Säure

C. cz. 65,996

Własności

Bezbarwna krystaliczna substancja łatwo rozpływająca się na powietrzu. Gęstość 1,493 (19 °C), tt. 26,5 °C. Jest to kwas jednozasadowy, dość silny ($K \approx 9 \cdot 10^{-2}$), o silnych własnościach redukujących. W wodzie bardzo łatwo rozp., tak samo w alkoholu i eterze. Ogrzany do temp. 130—140 °C rozkłada się na PH_3, i H_3PO_3, który znów rozpada się na PH_3 i H_3PO_4. W handlu znajduje się w postaci roztworów.

Wymagania techniczne wg ИРЕА [4]

Gatunek	Cz.
Zawartość H_3PO_2 min., %	50
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) kwas fosforawy (H_3PO_3)	1,5
2) kwas siarkowy (H_2SO_4)	0,1
3) bar (Ba)	0,5

Oprócz tego preparat powinien być poddany badaniu na zawartość As i na przydatność do celów analitycznych (p. badanie czystości).

[1] G. H. Cady, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 160.
[2] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 282.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 304.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 294.

Otrzymywanie

1) Z NaH_2PO_2 za pomocą wymieniacza jonowego [1]. 70 g kationitu handlowego zalewa się na kilka godzin wodą w rurce o długości ok. 25 cm i o średnicy wewnętrznej 25 mm. Gdy wymieniacz spęcznieje zalewa się go na 15 min 5 n HCl, po czym przemywa wodą, aż przesącz nie będzie zawierał kwasu. Po usunięciu wody dodaje się roztwór 15 g NaH_2PO_2 w 60 ml wody i wstrząsa kolumnę w celu usunięcia pęcherzyków powietrza. Po 15 min roztwór powoli usuwa się i wymieniacz przemywa 50 ml wody, a następnie — 25 ml wody. Uzyskany roztwór H_3PO_2 odparowuje się najpierw na łaźni wodnej, a potem w wysokiej próżni nad P_2O_5, aż wskutek ubocznych reakcji zacznie barwić się na czerwonobrunatno. Kwas wstawia się do mieszaniny oziębiającej. Wydzielone kryształy uwalnia się od ługu pokrystalicznego przez wyciskanie na ochłodzonych talerzach glinianych, topi i znowu krystalizuje. Uzyskuje się kryształy o czystości 98%.

Wymieniacz przemywa się jeszcze 2 razy wodą porcjami po 50 ml. regeneruje 5 n HCl i po wymyciu używa do nowej operacji.

2) Roztwór 120 g $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ w 1200 ml wody ogrzewa się [2] w kolbie kulistej z 30 g białego fosforu. Kolbę zamyka się korkiem z długą rurką do odprowadzania samozapalającego się PH_3 do wyciągu. Ogrzewa się tak długo (ok. 4 godz), aż fosfor rozpuści się. Po rozpuszczeniu się fosforu strąca się nadmiar $Ba(OH)_2$ za pomocą CO_2. Osad odsącza się i przemywa wodą. Przesącz i wodę z przemywania odparowuje się do połowy objętości, sączy i znowu odparowuje do początku krystalizacji. Po dodaniu alkoholu ($Ba(H_2PO_2)_2$ nie rozpuszcza się w alkoholu) roztwór chłodzi się, kryształy odsącza, a przesącz znowu stęża. Otrzymane kryształy łączy się i przekrystalizowuje z gorącej wody. Uzyskuje się 40—60 g $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$.

285 g podfosforynu barowego rozpuszcza się w 1 l wody i dodaje 25-proc. H_2SO_4 (cz.) do całkowitego strącenia jonów Ba (potrzeba ok. 400 g kwasu). Roztwór pozostawia się na 1 dobę w spokoju, aby osiadł osad $BaSO_4$, i klarowną ciecz zlewa lewarem znad osadu, po czym odparowuje do 1/4 obj. (w parownicy porcelanowej). Dalsze odparowywanie przeprowadza się w parownicy platynowej, mieszając ciecz termometrem, aż temperatura podwyższy się do 105 °C. Ciecz sączy się i odparowuje w dalszym ciągu. Gdy temperatura podwyższy się do 110 °C, ogrzewa się przez 15 min w stałej temperaturze, po czym stopniowo podwyższa temperaturę do 130 °C, nie pozwalając jednak cieczy wrzeć. Po 10-cio minutowym ogrzewaniu do temp. 130 °C oziębia się masę i sączy do butelki z doszlifowanym korkiem, w której po oziębieniu mieszaniną lodu i soli krzepnie. Otrzymany H_3PO_2 zawiera nieznaczną ilość H_3PO_3 i H_3PO_4,

Czystszy preparat uzyskuje się przez odparowywanie pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 80—90 °C.

Badanie czystości

Wg Vanina [3] H_3PO_2 nie powinien zmieniać się ani po dodaniu wody gipsowej, ani roztworu $HgCl_2$ lub $(NH_4)_2C_2O_4$. Po zobojętnieniu amoniakiem i zakwaszeniu

[1] R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 496.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 294; J. Thomsen; *Ber.* **7**, 994 (1874).
[3] Vanino, t. I, str. 196.

CH_3COOH i zagotowaniu z octanem wapniowym może pojawić się najwyżej słabe zmętnienie.

Według tymczasowych warunków technicznych IREA [1] bada się preparat jeszcze na zawartość As i przydatność do celów analitycznych w następujący sposób: Do jednej z trzech probówek, zawierających po 2 g preparatu, dodaje się 0,01 mg As_2O_3 i 3 ml HCl (1,19; ch. cz.), do drugiej — 0,5 ml wody i 3 ml HCl, a do trzeciej — 3,5 ml wody. Probówki ogrzewa się przez 10 min w zlewce z wrzącą wodą i pozostawia na 50 min w temp. pokojowej. Roztwór w pierwszej probówce powinien mieć brunatne zabarwienie, barwa zaś pozostałych roztworów powinna być jednakowa i jaśniejsza w odcieniu od barwy roztworu w pierwszej probówce.

Podfosforowy kwas

$H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$

Acidum hypophosphoricum — Фосфорноватая кислота — Hypophosphoric acid — Unterphosphorsäure

C. cz. 198,01

Własności

Duże, bezbarwne, rombowe kryształy, rozpływające się na powietrzu, a topniejące w temp. 55 °C. Bezwodna substancja (otrzymana przez przechowywanie wodzianu w ciągu 2 miesięcy w próżni nad P_2O_5) topi się w temperaturze ok. 70 °C. Należy do kwasów średniej mocy ($K_1 = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1{,}55 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 5{,}4 \cdot 10^{-8}$ i $K_4 = 9{,}4 \cdot 10^{-11}$ w temp. 20 °C). Roztwory wodne powoli rozkładają się; gotowanie z H_2SO_4 przyspiesza rozkład na H_3PO_3 i H_3PO_4.

Podczas pracy z tym preparatem należy stosować gumowe rękawiczki i okulary ochronne. Na skórze wywołuje powoli gojące się pęcherze, po dostaniu się zaś do oka powoduje ciężkie uszkodzenie rogówki.

Otrzymywanie

1) Za pomocą długiej igły przewierca się [2] pod wodą pałeczki białego fosforu o długości 5—6 cm, co łatwo daje się wykonać, gdy woda ma temp. 40 °C. Przez pręciki przewleka się nitki z węzełkami na końcu. Pręciki szybko przenosi się do zlewki zawierającej 1 l 25-proc. $NaCH_3COO$ (cz.). Końce nitek przewleka się przez otwory w płytce porcelanowej, przykrywającej zlewkę, i umocowuje w nich za pomocą koreczków. Pręciki w ilości 20 sztuk podwiesza się tak, aby na 1 cm wystawały z roztworu. W płytce powinno być jeszcze 10—15 otworów dla dostępu powietrza. Zlewkę umieszcza się w zimnym miejscu. Fosfor utlenia się i tworzą się kwasy H_3PO_3, H_3PO_4 i $H_4P_2O_6$. Gdy fosfor utleni się do poziomu cieczy i dno naczynia pokryje się warstwą soli, przenosi się płytkę porcelanową wraz z pręcikami do drugiego naczynia, zawierającego 1 l 25-proc. $NaCH_3COO$, i tak podciąga się pręciki, aby wystawały na 1 cm z cieczy.

Utlenianie przebiega szybko (3—4 dni) i to tym szybciej, im więcej stosuje się pręcików fosforu. Samozapalenia unika się przez pozostawienie naczy-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 294.
[2] Vanino, t. I, str. 198.

nia w zimnym miejscu. Białe dymy, wypełniające od początku naczynie, również zapobiegają zapaleniu się. O środkach ostrożności nie należy jednak zapominać.

W celu wydzielenia $H_4P_2O_6$ do roztworów dodaje się kroplami nasycony roztwór $NaCH_3COO$, aż przestanie strącać się osad $Na_2H_2P_2O_6$. Odsączoną sól oczyszcza się przez krystalizację z wody (1 g soli rozpuszcza się w 45 ml zimnej, a w 5 ml gorącej wody) [1].

Oczyszczoną sól rozpuszcza się, dodaje się roztworu $Pb(CH_3COO)_2$ i strącony $Pb_2P_2O_6$ przemywa wodą. Do zawiesiny tej soli w wodzie (mechanicznie mieszanej) wprowadza się H_2S, aż osad będzie miał równomierne, czarne zabarwienie, po czym sączy się. Przesącz jest bezbarwny i można go gotować bez obawy rozkładu kwasu. Aby jednak kwas doprowadzić do konsystencji syropu nie powinno się przekraczać temp. 30 °C. Najlepiej odparowywać pod zmniejszonym ciśnieniem nad P_2O_5 [2]. Z oziębionego syropu wydzielają się kryształy $H_4P_2O_6$.

2) Do mieszanego roztworu 9 g $KMnO_4$ i 8 g NaOH w 250 ml wody dodaje [3] się 7 g sproszkowanego czerwonego fosforu. Mieszanina rozgrzewa się i roztwór barwi się na zielono. Mieszaninę ogrzewa się, aż nastąpi jej odbarwienie się, sączy i osad przemywa wodą. Przesącz zakwasza się CH_3COOH, ogrzewa i do gorącego roztworu dodaje ok. 4 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ do całkowitego strącenia osadu $Ba_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$ (w wodzie bardzo mało rozp.). Osad odsącza się, przemywa rozc. CH_3COOH i rozkłada 2 n H_2SO_4, tak aby uniknąć nadmiaru H_2SO_4. Przesącz odparowuje się jak podano wyżej.

Potas

K

Kalium — Калий — Potassium — Kalium

C. at. 39,102

Własności

Srebrzysto-biały, miękki (twardość 0,5 wg skali Mohsa) metal o strukturze regularnej, gęstości 0,862 (20 °C), tt. 63,65 ° ± 0,05 °C, tw. 762 °C [4]. Jego pary są barwy szmaragdowozielonej. Rozpuszcza się w ciekłym NH_3, tworząc roztwór ciemnoniebieski (nasycony roztwór zawiera ok. 49 g K na 100 g NH_3 w temp. —33 °C). Z biegiem czasu potas reaguje z NH_3 z utworzeniem KNH_2 i H_2. Rozpuszcza się także w etylenodwuaminie i anilinie. Z wielu metalami tworzy stopy.

Należy do najaktywniejszych metali. Z wilgotnym tlenem reaguje natychmiast. Na powietrzu traci połysk, staje się niebieskawy i pokrywa się warstewką złożoną z tlenków K i drobno sproszkowanego K, która łatwo sama się zapala. Pali się płomieniem różowo-fioletowym, tworząc K_2O i wyższe tlenki (nadtlenki). W zupełnie suchym O_2 nie pali się. Z wodą łatwo (na-

[1] Otrzymywanie tej soli przez utlenianie czerwonego P za pomocą $NaClO_2$ opisuje R. Klement, p. Brauer, t. I, str. 501.

[2] Urządzenie do takiego odparowywania p. odsyłacz 1.

[3] F. Vogel: Z. *angew. Chem.* 42, 264 (1929); Kariakin i Angiełow, str. 294.

[4] Przyjmuje się i inne wartości tt. i tw., p. np. А. Ф. Алабышев, К. И. Грачев, С. А. Зарецкий и М. Ф. Лантаров, Натрий и Калий, ГХИ, Ленинград 1959, str. 264—265.

wet w temp. —100 °C) reaguje, przy czym topi się i zapala (często wybuchowo). Reaguje z kwasami. Stopiony reaguje z siarką i halogenem. Z wodorem łączy się powoli w temp. 200 °C, energiczniej w temp. 350—400 °C, tworząc KH. Redukuje tlenki, wodorotlenki i sole ciężkich metali, często z wydzieleniem metalu. Przechowuje się w nafcie.

Wymagania techniczne

	E. Merck	Rosin
Gatunek	LAB	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)	0,01	0,010
2) siarczany (SO_4)		0,010
3) azot (NH_3)		0,010
4) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,002
5) żelazo (Fe)	0,002	0,001
6) sód (Na)		0,1

Otrzymywanie

1) Przez elektrolizę [1]. Do zupełnie bezw. KOH, stopionego w naczyniu żelaznym, wkłada się pasek blachy żelaznej o szerokości 5 cm, służący za anodę. Głębokość zanurzenia 10 cm. Za katodę służy drut żelazny o średnicy 3 mm, przechodzący przez dno cylindrycznego tygla z MgO. Tygiel ma wymiary: wysokość 10 cm, średnica wewnętrzna 2,5 cm, grubość ścian 5 mm, i zanurzony jest otworem (dnem do góry) w stopionym KOH. W ciągu pierwszych kilku minut elektrolizy zachodzą w tyglu małe eksplozje wskutek spalania się potasu w powietrzu zawartym w tyglu, później elektroliza przebiega spokojnie. Po skończonej elektrolizie oziębia się KOH, aby w stanie stałym zatkał on otwór tygla, który (napełniony potasem) wyjmuje się z plastycznego KOH i oziębia dalej w nafcie. Przy napięciu 15 V na elektrodach i natężeniu 13,4 A uzyskuje się w ciągu 71 min 15,5 g czystego K (wydajność 58%).

2) Z KN_3. Postępuje się [2] podobnie jak w przypadku otrzymywania Cs (str. 195) z tym, że bierze się 10—12 g KN_3, że temp. rozkładu wynosi 355 °C, a wydajność ok. 100%.

3) Z K_2CrO_4 lub $K_2Cr_2O_7$. 1 cz. K_2CrO_4 miesza się [3] z 4 cz. Zr, prasuje w pręciki i ogrzewa w wysokiej próżni w rurze kwarcowej. Reakcja zaczyna się w temp. 700 °C. Temperaturę podwyższa się do 1000 °C. Metal osadza się w zimnej części rury. Wydajność ok. 80%. Jeśli stosuje się $K_2Cr_2O_7$ należy na 1 cz. $K_2Cr_2O_7$ wziąć 10 cz. sproszkowanego Zr. Reakcja zaczyna się już w temp. 380 °C. Jeżeli użyje się za mało Zr do redukcji $K_2Cr_2O_7$, może nastąpić *eksplozja*. Uzyskany K nie zawiera gazów.

Cyrkonem można też redukować K_2MoO_4 (4 cz. Zr na 1 cz. K_2MoO_4); reakcja zaczyna się w temp. 500 °C. Nie nadają się do tej reakcji halogenki potasu ze względu na lotność halogenków cyrkonu.

4) Potas można też otrzymać [1] działaniem Mg na KF. Mieszaninę 50 g dobrze wysuszonego KF i 18 g grubego proszku Mg ogrzewa się w żelaznej retorcie do temp. 500—700 °C pod ciśnieniem 11 mm Hg. Potas destyluje po-

[1] R. Müller i A. E. Van Arkel, p. Arkel, str. 79; Gmelin, Nr systematyczny **22** (K), str. 69.
[2] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 847.
[3] E. Dönges, *loc. cit.*, str. 846.

wyżej temp. 540 °C do odbieralnika, w którym zbiera się pod olejem parafinowym.

5) Potas w postaci proszku [1]. Kawałek metalicznego K oczyszcza się ze wszystkich stron nożem pod naftą. Nie osuszając umieszcza się go w zlewce napełnionej do połowy czystą, ciekłą parafiną. Parafina powinna mieć odczyn obojętny i temperaturę dochodzącą do ok. 100 °C. Metal opada i topnieje. Temperaturę podwyższa się do 150—180 °C i miesza ciecz prętem szklanym uważając, aby nie rozbić potasu na krople. Oczyszczony i zestalony K umieszcza się we wrzącym toluenie, biorąc 500 g obojętnego, bezwodnego toluenu na 3—5 g potasu. Wrzącą ciecz (razem z potasem) szybko przelewa się przez lejek z szeroką szyjką do jenajskiej kolby poj. 1 l z doszlifowanym korkiem. Lejek i kolbę podgrzewa się do temp. 100 °C. Kolbę dobrze zamyka się i silnie obu rękami wstrząsa. Po obniżeniu się temperatury uzyskuje się potas w postaci szarozielonego proszku, który przechowuje się pod toluenem.

6) Oczyszczanie K. Potas można oczyścić od niemetalicznych zanieczyszczeń, topiąc go w atmosferze wolnej od O_2 i sącząc przez watę szklaną. Od gazów jest trudno uwolnić. Trzeba kilka razy destylować pod zmniejszonym ciśnieniem [2]. Z tego względu lepszy jest potas otrzymywany za pomocą Zr (metoda 3).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Chlorki. Potas uwalnia się od zanieczyszczeń, ścinając powierzchniową warstewkę, następnie 5 g K tnie się pod olejem parafinowym na małe kawałki, które pojedynczo wrzuca się do 80 ml chłodzonej lodem wody. Gdy metal rozpuści się, roztwór rozcieńcza się do 100 ml i za pomocą rozdzielacza oddziela od oleju parafinowego (roztwór R). 5 ml roztworu R zakwasza się HNO_3, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,025 mg Cl^-.

2. Azot. Do 5 ml roztworu R (p. próba 1) dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Barwa roztworu nie powinna być ciemniejsza od barwy ślepej próby, do której dodano 0,025 mg NH_3.

3. Siarczany. Zobojętnia się 20 ml roztworu R (p. próba 1) kwasem solnym i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,1 mg SO_4^{2-}, 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

4. Metale ciężkie. Zobojętnia się kwasem solnym 40 ml roztworu R (p. próba 1) i odparowuje na łaźni do sucha. Osad rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

5. Żelazo. Kwasem solnym zobojętnia się 20 ml roztworu R (p. próba 1), dodaje jeszcze 2 ml HCl i rozcieńcza wodą do 50 ml. Dodaje się ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

6. Sód. Małą ilość roztworu R rozcieńcza się podwójną objętością wody, zobojętnia HCl i wprowadza do nieświecącego płomienia palnika za pomocą drucika Pt. Nie powinno być żółtego zabarwienia.

---

[1] Vanino, t. I, str. 361.

[2] Odpowiednią aparaturę opisano na str. 354 w pracy wymienionej w odsyłaczu [4] na str. 545.

Potasowo-sodowy węglan

$KNaCO_3$

Kalium-natrium carbonicum — Углекислый калий-натрий — Potassium sodium carbonate (fusion mixture) — Kaliumnatrium-carbonat

C. cz. 122,10

Własności

Biały, higroskopijny proszek rozpuszczający się w wodzie z pobraniem ciepła. Gęstość topionej soli 2,53—2,56 w temp. 14 °C (przy tworzeniu się więc z K_2CO_3 i Na_2CO_3 zachodzi kontrakcja). Krystalizuje z wodnych roztworów Na_2CO_3 — K_2CO_3, zawierających pewien nadmiar K_2CO_3. W handlu jako mieszanina równocząsteczkowa bezw. Na_2CO_3 i K_2CO_3 (2 cz. na 1,3 cz.).

Wymagania techniczne

	ZN-53/MPCh/BP-67		GOST 4332-48		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $KNaCO_3$, % (po wyprażeniu w temp. 270—300°C)	99—101	98—103	99—101			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) straty prażenia	3,0	6,0	6,0	6,0	2,0	0,8
2) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,01	0,02		0,006
3) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,002
4) siarka całkowita (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,003
5) azot całkowity (N)	0,001	0,002	0,0005	0,001		0,001
6) azotany (NO_3)					0,002	
7) fosforany (PO_4)	0,003	0,005	0,003	0,005	0,001	0,002
8) krzemiany[1]	0,003				0,005	0,0025
9) metale ciężkie (Pb)	0,0015	0,0015	0,0005	0,001	0,002	0,0015
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,0005
11) wapń (Ca)	0,01	0,02	} 0,01[2]	} 0,02[2]	} 0,001	0,0045
12) magnez (Mg)	0,0015	0,003				0,0008
13) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	
14) substancje strącalne amoniakiem ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)	0,01	0,05	0,01[3]	0,05[3]		0,0015[4]

Otrzymywanie [5]

106 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ i 72 g K_2CO_3 rozpuszcza się w 200 ml wody, ogrzewając do wrzenia. Roztwór sączy się i odparowuje do utworzenia się papki, którą na gorąco sączy się i osad suszy w temp. 80—90 °C. Wydajność 60—70%.

U w a g a. *Wszystkie czynności należy wykonywać w parownicach z nierdzewnej stali.*

[1] ZN podaje jako SiO_3, inne normy jako SiO_2.
[2] Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.
[3] Oraz kwas krzemowy.
[4] Jako glin (Al).
[5] Kariakin i Angiełow, str. 191.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Roztwór. 50 g prep. rozp. się w wodzie i rozc. do 500 ml. Powinno uzyskać się roztwór bezbarwny i klarowny.

2. Chlorki, siarczany, azotany, fosforany, krzemiany, żelazo, metale ciężkie, wapń i magnes, arsen i straty prażenia oznacza się jak w przypadku badania K_2CO_3.

Potasowo-sodowy winian

$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$

(Winian sodowo-potasowy, sól Seignette'a)

Kalium-natrium tartaricum, tartarus natronatus — Виннокислый калий-натрий, сегнетова соль — Potassium sodium tartrate, Rochelle salt — Kaliumnatriumtartrat, Weinsaures Kalium-Natrium, Seignettesalz

C. cz. 282,23

Własności

Duże, bezbarwne, rombowe kryształy lub biały proszek o gęstości 1,766 (15 °C). Topi się w temperaturze ok. 70—80 °C w swojej wodzie krystalizacyjnej i rozkłada na winian sodowy i winian potasowy. W temperaturze 100 °C traci 3 cząsteczki wody, w temp. 130 °C — ostatnią. W wyższych temperaturach rozkłada się z wydzieleniem CO i H_2O. Po wyprażeniu pozostałości otrzymuje się $KNaCO_3$. Rozpuszczalność [1] w 100 g wody w różnych temperaturach podano poniżej:

Temp., °C	0	18	29	40
Ilość soli bezw., g	31,3	62,9	104,3	167,5

W alkoholu sól ta jest prawie nierozp.

Gęstość roztworów wodnych [2] w zależności od zawartości $KNaC_4H_4O_6$ jest następująca:

$KNaC_4H_4O_6$ % wag.	d^{20}	$KNaC_4H_4O_6$ % wag.	d^{20}	$KNaC_4H_4O_6$ % wag.	d^{20}	$KNaC_4H_4O_6$ % wag.	d^{20}
1	1,0049	10	1,0673	20	1,1419	30	1,2225
2	1,0116	12	1,0818	22	1,1576	32	1,2394
4	1,0252	14	1,0965	24	1,1735	34	1,2566
6	1,0390	16	1,1114	26	1,1896	36	1,2742
8	1,0530	18	1,1265	28	1,2059		

[1] Gmelin, Nr systematyczny **22** (Na), str. 1218.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 190.

Potasowo-sodowy winian

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-57/C-80564 Cz. d. a.	PN-57/C-80564 Cz.	GOST 5845-51[1] Cz. d. a.	GOST 5845-51[1] Cz.	B.D.H. AnalaR	Merck zur Anal.	Rosin
Zawartość głównego składnika, %	99-102	98-104			99		99,0—101,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) wolny kwas ($H_2C_4H_4O_6$)	wg przep.[2]		wg przep.[2]		0,1ml N/1 %	0,008	0,12[3]
2) wolna zasada (KOH)						0,006	nie ma
3) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005	0,005
4) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,001	0,0005	0,001
5) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,005	0,005
6) azot ogólny (N)	0,01	0,02	0,01	0,02		0,002(NH_4)	0,003(NH_3)
7) fosforany (PO_4)						0,001	0,002
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,0008	0,0005
9) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0005	0,0005	0,001
10) wapń (Ca)	0,002	0,005	0,002	0,005		0,004	0,005
11) arsen (As)						$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	
12) substancje redukujące	wg przep.[4]		wg przep.[5]		brak reakcji	wg przep.[6]	

Otrzymywanie [7]

Do gorącego roztworu 80 g K_2CO_3 (cz.) w 180 ml wody stopniowo dodaje się kwasu winowego („spożywczego") do odczynu słabo zasadowego wobec fenoloftaleiny (ok. 90 g). Następnie dodaje się 72 g Na_2CO_3 i kwas winowy również do odczynu zasadowego. Przez roztwór przepuszcza się H_2S w celu strącenia metali ciężkich, gotuje, aby usunąć H_2S, sączy na gorąco i chłodzi. Wydzielone kryształy odsącza się i dwukrotnie przekrystalizowuje z gorącej wody. Uzyskuje się 150 g preparatu cz. d. a.

---

[1] Takie same są wymagania wg ZN-53/MPCh/BP-14.

[2] 30 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, ogrzewa przez 1 godz na wrzącej łaźni wodnej, sączy i przesącz rozcieńcza do 250 ml. Do 20 ml dodaje się 2 krople fenoloftaleiny. Gdy roztwór jest bezbarwny, powinno wystarczyć 0,12 ml 0,01 n NaOH do pojawienia się różowego zabarwienia, a gdy jest różowe zabarwienie, powinno wystarczyć 0,15 ml 0,01 n HCl do odbarwienia.

[3] Jako $KHC_4H_4O_6$.

[4] 10 g preparatu i 3,5 g NaOH rozpuszcza się w 30 ml wody i rozcieńcza do 50 ml (I). 2,0 g świeżo przekrystalizowanego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rozpuszcza się w 50 ml wody (II). Do roztworu I powoli i mieszając wlewa się 20 ml roztworu II i gotuje przez 3 min. Nie powinno być osadu ani zielonego zabarwienia.

[5] Do 20 ml roztworu I (p. odsyłacz 4) mieszając powoli wlewa się 20 ml roztworu II, zagotowuje, dodaje 40 ml wrzącej wody i gotuje przez 3 min. Wynik jak w odsyłaczu 4.

[6] 8,75 g preparatu i 2,5 g NaOH rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 25 ml roztworu 3,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 50 ml wody, zagotowuje i wlewa do 200 ml wrzącej wody. Po 15 min gotowania przy stałym mieszaniu nie powinno być ani czerwonego lub czarnego osadu, ani zielonego zabarwienia.

[7] Kariakin i Angiełow, str. 190.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $KNaC_4H_4O_6$. Z wysuszonej w temp. 150 °C do stałego ciężaru próbki preparatu odważa się 0,3—0,4 g i praży w tyglu platynowym w piecu elektrycznym w temp. 500—600 °C, aż osad będzie biały lub lekko szary. Chłodzi się, tygiel umieszcza się w zlewce, dodaje 50 ml wody i ostrożnie 45 ml 0,1 n H_2SO_4. Gdy ustanie burzliwa reakcja, zmywa się ściany zlewki wodą, ciecz gotuje przez 15—20 min, dodaje kroplę oranżu metylowego i jeśli pojawi się żółta barwa, dodaje H_2SO_4 do pojawienia się barwy czerwonej, chłodzi i nadmiar kwasu odmiareczkowuje 0,1 n NaOH w obecności fenoloftaleiny. 1 ml 0,1 n $H_2SO_4 = 0{,}01051$ g $KNaC_4H_4O_6$.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, ogrzewa przez 1 godz i sączy. Osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Może go być maks. 1,0 mg.

3. Wolny kwas, wolna zasada. Do roztworu 2 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 2 krople fenoloftaleiny. Nie powinno być różowego zabarwienia, a do jego pojawienia się powinno wystarczyć 0,6 ml 0,02 n NaOH.

4. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej z 0,01 mg Cl^-.

5. Fosforany. Bada się jak podano na str. 617.

6. Siarczany. Bada się jak podano na str. 618.

7. Amon. 1 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, do 10 ml roztworu dodaje się 2 ml 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu 0,01 mg NH_3.

8. Wapń, metale ciężkie, żelazo, p. str. 618.

Potasowy azotan

KNO_3

(Saletra potasowa)

Kalium nitricum — Азотнокислый калий, нитрат калия, калиевая салитра — Potassium nitrate, saltpeter — Kaliumnitrat, Kalisalpeter

C. cz. 101,11

Własności

Bezbarwne, przezroczyste, pryzmatyczne kryształy układu rombowego. Występują w kilku odmianach. Gęstość $d^{18} = 2{,}098$; tt. 339 °C. W temperaturze ok. 400 °C zaczynają rozkładać się na KNO_2 i O_2.

Rozp. w wodzie [1], mało w alkoholu (1 g w 620 ml), nierozp. w bezw. alkoholu.

[1] Rozpuszczalność w wodzie p. Poradnik, str. 198; gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 143.

Potasowy azotan

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-C/80260[1]			GOST 4217-55			B. D. H.	E. Merck
	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość KNO_3 min., %		99,8			99,8			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nierozp. w H_2O	0,004	0,005	0,01	0,003	0,005	0,005		0,005
2) wolny kwas lub zasada							0,05 ml N/1%	0,006
3) straty suszenia				1	1	2		
4) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,001
5) chlorany i nadchlorany (Cl)	0,001	0,002	0,005	0,001	0,002	0,005		0,004[2]
6) jodany (JO_3)	0,001	0,002	0,004				$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
7) azotyny (NO_2)	0,0001	0,0005	0,001	0,0001	0,0005	0,001	0,0001	0,00015
8) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,003
9) fosforany (PO_4)	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,0005
10) amon (NH_4)				0,001	0,005	0,008		0,001
11) metale ciężkie (Pb)	0,0003	0,0005	0,001	0,0003	0,0003	0,0005	0,0004	0,0005
12) żelazo (Fe)	0,0005	0,0008	0,001	0,0001	0,0005	0,001	0,0002	0,0003
13) wapń (Ca)	0,005[3]	0,01	0,02	0,002	0,005	0,01		0,001
14) magnez (Mg)				0,001	0,002	0,004	0,001	0,001
15) sód (Na)				0,005	0,005	0,005	0,02	0,02

Otrzymywanie [4]

Przez oczyszczanie techn. KNO_3. 100 g KNO_3 rozpuszcza się w 80 ml gorącej wody, sączy przez sączek karbowany i chłodzi mieszając, aby otrzymać drobne kryształy (większe bowiem zawierają dużo ługu pokrystalicznego). Wydzielone kryształy odsącza się i suszy. Wydajność do 97% (z wykorzystaniem ługu pokrystalicznego).

Jeśli preparat zawiera jony Fe^{3+}, usuwa się je, dodając przed sączeniem 0,1 g K_2CO_3 (cz.) i gotując. Jeśli zaś preparat zawiera azotyny, usuwa się je w następujący sposób: Do roztworu 400 g KNO_3 w 900 ml wody dodaje się 20 ml HNO_3 (1,4) i po kropli $KMnO_4$, aż pozostanie trwałe zabarwienie roztworu. Nadmiar $KMnO_4$ usuwa się, dodając 2—3 krople roztworu $H_2C_2O_4$. Następnie dodaje się K_2CO_3 (w celu strącenia Mn^{2+}) do odczynu słabo zasadowego. Osad $MnCO_3$ odsącza się, przesącz zobojętnia HNO_3 i odparowuje do pojawienia się kryształów. Dalsze postępowanie jak wyżej.

---

[1] Zmiany tej normy, p. Biuletyn PKN 9/57, poz. 39. Projekt nowelizacji tej normy przewiduje tylko 2 gatunki (cz. d. a. i cz.). Wymagania dla gatunku cz. d. a. są zgodne z wymaganiami Mercka z tym, że chloranów i nadchloranów może być do 0,002%, azotynów do 0,0002%, a wapnia i magnezu do 0,01%. Do dotychczasowych wymagań dla gatunku cz. dochodzi: 0,006% wolnego kwasu lub zasady i 0,5% sodu.

[2] Chlor całkowity (Cl).

[3] Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.

[4] Kariakin i Angiełow, str. 170.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody i sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Może go być maks. 1 mg.

2. Wolny kwas, wolna zasada. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 3 krople fenoloftaleiny i miareczkuje 0,1 n HCl względnie 0,1 n KOH. Do zmiany barwy potrzeba maks. 0,05 ml 0,1 n HCl lub KOH.

3. Chlor całkowity. 2 g preparatu w niklowym tyglu utrzymuje się przez 30 min w stanie stopionym, chłodzi, rozpuszcza w 15 ml wody i rozcieńcza do 20 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 10 ml wody i po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $4 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

4. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody i dodaje po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

5. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml HCl (1,19), odparowuje do sucha na łaźni piaskowej, osad rozpuszcza w 15 ml wody, dodaje 0,3 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Po 15 min zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $6 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

6. Fosforany. P. badanie NH_4NO_3 (str. 24).

7. Jodany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 0,3 ml 16-proc. H_2SO_4 i 2 ml roztworu ZnJ_2 (p. str. 24). W ciągu 2 min nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

8. Azotyny. 10 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 1 ml 16-proc. H_2SO_4 i 1 ml świeżo przyrządzonego, bezbarwnego 5-proc. chlorowodorku *m*-fenylenodwuaminy [1]. W ciągu 5 min nie powinno być żółtego zabarwienia.

9. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

10. Żelazo. 3 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 15 ml wody i 1 ml 9-proc. HNO_3, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $9 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

11. Wapń. 2 g preparatu rozpuszcza się w 14 ml wody, dodaje po 2 ml 10-proc. NH_4OH i 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temperatury ok. 10 °C, nalewa warstwę 10 ml alkoholu, wstrząsa i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

12. Magnez. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 33-proc. NaOH i 0,2 ml 0,1-proc. żółcieni tytanowej. Po 15 min czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Mg^{2+}.

13. Amon. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 2 ml NaOH (1,3; wolnego od N) i 1 ml odczynnika Nesslera. Żółte zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g NH_3.

14. Sód. 1 g preparatu i 5 ml $HClO_4$ (1,20) odparowuje się (chroniąc szkiełkiem zegarowym) na elektrycznej płytce grzejnej, dodaje 2 ml $HClO_4$ i jeszcze raz odparowuje. 4 razy rozciera z alkoholowym roztworem $HClO_4$ biorąc porcje po 5 ml (1,2 ml $HClO_4$ (1,20) na 100 ml bezw. alkoholu) i sączy. Połączone przesącze odparowuje się (*ostrożnie! tworzenie się estrów*), osad rozciera z 2 ml wody, wstrząsa z 4 ml octanu uranylowo-magnezowego (str. 409) i pozostawia na 24 godz w temp. 5—10 °C. Dodaje się 6 ml alkoholu, przechowuje przez 1 godz w temp. 5—10 °C, sączy i przemywa alkoholem do otrzymania bezbarwnego przesączu. Osad rozpuszcza się w 5 ml gorącej wody, sączek przemywa 5 ml gorącej wody, przesącz chłodzi i dodaje 2 ml 2-proc. salicylanu sodowego. Dla porównania odparowuje się 7 ml $HClO_4$, dodaje 0,2 ml roztworu zawierającego 2,54 g NaCl/l, 2 ml wody i postępuje dalej jak wyżej (zaczynając od słów „wstrząsa z"). Czerwone zabarwienie próby kontrolnej powinno być intensywniejsze.

[1] Zabarwione roztwory odbarwia się, ogrzewając z węglem drzewnym.

Potasowy azotyn

KNO_2

Kalium nitrosum — Азотистокислый калий, нитрит калия — Potassium nitrite — Kaliumnitrit

C. cz. 85,11

Własności

Biała, włóknista, krystaliczna (układ jednoskośny) masa o gęstości $d° = 1{,}926$. W handlu znajduje się w postaci białych lub słabo żółtych granulek lub pałeczek. Higroskopijna substancja, rozpływająca się na powietrzu (i rozkładająca). Topi się w temp. 441 °C, lecz już w temp. 350 °C zaczyna się rozkładać. Pod wpływem nawet słabych kwasów rozkłada się z wydzieleniem brunatnych dymów tlenków azotu. W wodzie dobrze rozpuszcza się [1], mało rozp. w gorącym 94-proc. alkoholu, nie rozpuszcza się w zimnym 94-proc. alkoholu, acetonie.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-53/C-80055		GOST 4144-48			Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	An. reag.
Zawartość KNO_2 min., %	90,0	85,0	90	90	85	94,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,005	0,01	0,010
2) chlorki (Cl)	0,01	0,05	0,005	0,01	0,02	0,020
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,010
4) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,001
5) żelazo (Fe)	0,0004	0,001	0,0002	0,0004	0,001	0,001
6) wapń i magnez						0,005
7) sód (Na)						0,02

Otrzymywanie [2]

1) Do zawiesiny $AgNO_2$, mieszając, stopniowo dodaje się teoretyczną ilość KCl (cz.). Pod koniec dodawania lepiej jest $AgNO_2$ miareczkować rozc. roztworem KCl, tak aby w roztworze nie było nadmiaru ani Ag^+ ani Cl^-. Roztwór sączy się, odparowuje do sucha pod ciśnieniem 200 mm Hg, a otrzymany produkt przekrystalizowuje z wody. Z pierwszej porcji kryształów uzyskuje się preparat zawierający do 99,66% KNO_2, 0,32% H_2O, 0,007% Ag^+ i nie zawierający SO_4^{2-}. Osuszyć można przez umieszczenie w próżni nad P_2O_5.

2) Techn. $NaNO_2$ oraz techn. K_2CO_3 przekrystalizowuje się, uzyskując produkty gatunku ch. cz. lub cz. d. a. Do reakcji bierze się $NaNO_2$ z 4-proc. nadmiarem. Na przykład do ogrzanego roztworu 1200 g K_2CO_3 (w przeliczeniu na 100%) w 1100 ml wody wlewa się gorący roztwór 1248 $NaNO_2$ (w przeliczeniu na 100%) w 1340 ml wody. Uzyskany roztwór odparowuje się na łaźni wodnej mieszając, aż gęstość wzrośnie do 1,47 (w temp. 70 °C lub do 1,5 w temp. 20 °C). Co pewien czas usuwa się wydzielające się kryształy wodzianów Na_2CO_3, odsącza i przesącz dodaje do odparowywanego roztworu.

Po ochłodzeniu oddziela się kryształy $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ i przesącz ponownie odparowuje do gęstości 1,62 (20 °C). Wydzielają się kryształy KNO_2 za-

[1] P. Poradnik, str. 192. Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 144.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 168.

nieczyszczone Na_2CO_3. Rozpuszcza się je w wodzie i przez odparowywanie otrzymuje preparat gatunku ch. cz. Z ługu pokrystalicznego uzyskuje się jeszcze pewną ilość preparatu gatunku ch. cz. lub cz. d. a. Preparat suszy się w temp. 60—70 °C często mieszając, szybko chłodzi i przechowuje w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się ok. 1,5 kg preparatu.

U w a g a. *Metodą tą uzyskuje się dobre wyniki tylko wtedy, gdy używa się dużych ilości substancji.*

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość KNO_2. Do 50 ml 0,1 n $KMnO_4$ wlewa się 300 ml wody i 25 ml H_2SO_4 (1,112), a następnie mieszając 25 ml roztworu, zawierającego 0,6 g KNO_2 w 100 ml. Po upływie 10 min dodaje się 3 g KJ i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,0042555 g KNO_2.

2. Chlorki. W roztworze 1 g preparatu w 20 ml wody może pojawić się najwyżej słaba opalescencja po dodaniu 5 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$.

3. Siarczany. Do 0,5 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml 25-proc. HCl. Gotując usuwa tlenki azotu, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 5-proc. $Ba(NO_3)_2$. Nie powinno być zmętnienia.

4. Metale ciężkie. Roztwór 1 g preparatu i 1 g NH_4Cl w 5 ml wody odparowuje się do sucha, pozostałość rozpuszcza w 10 ml wody i dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH. Po wysyceniu H_2S nie powinno być ściemnienia, a po dodaniu NH_4OH i $(NH_4)_2S$ nie może być ani osadu, ani zielonego lub brunatnego zabarwienia.

5. Wapń. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 2 ml 25-proc. HCl, ogrzewa w celu usunięcia tlenków azotu, chłodzi, dodaje NH_4OH w nadmiarze, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$. W ciągu 5 min nie powinno być zmętnienia.

Potasowy azydek

KN_3

Kalium azoicum — Азид калия — Potassium azide — Kaliumazid

C. cz. 81,12

Własności

Bezbarwna, krystaliczna substancja o gęstości 2,056 (20 °C), topniejąca w temp. 343 °C (w próżni). Ostrożnie ogrzewana topi się i zaczyna się rozkładać w temp. 355 °C.

W 100 g wody rozpuszcza się 41,.4 g KN_3 w temp. 0 °C, 49,6 g w temp. 17 °C, a 105,7 w temp. 100 °C. W 100 g bezw. alkoholu rozpuszcza się 0,137 g KN_3 w temp. 16 ° W eterze nie rozpuszcza się.

Otrzymywanie

1) Roztworem KOH zobojętnia się[1] 3-proc. roztwór HN_3 i otrzymany roztwór odparowuje na łaźni wodnej do początku krystalizacji. Roztwór lekko

[1] A. W. Browne, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 79.

zakwasza się HN_3 (dla wyrównania straty HN_3 wskutek hydrolizy), dodaje podwójną objętość alkoholu i chłodzi w łaźni lodowej. Osad KN_3 sączy się przez lejek Büchnera, przemywa zimnym, bezw. alkoholem, a następnie eterem. Resztki rozpuszczalnika usuwa się, umieszczając preparat w eksykatorze próżniowym. Wydajność 90 do 95%.

2) 65—70 g KOH rozpuszcza się [1] w 500 ml bezw. alkoholu i ogrzewa w celu przyspieszenia rozpuszczania się. Gdy ciecz sklaruje się, zlewa się ją znad osadu do litrowej kolby kulistej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (*na szlif!*). Do roztworu dodaje się 60 g 85-proc., techn. $N_2H_4 \cdot H_2O$, mieszaninę ogrzewa lekko na łaźni wodnej i dodaje 15 g azotynu butylowego do zapoczątkowania reakcji

$$C_4H_9ONO + N_2H_4 \cdot H_2O + KOH = KN_3 + C_4H_9OH + 3\,H_2O$$

Kolbę zdejmuje się z łaźni wodnej i powoli (w ciągu ok. 1 godz) przez chłodnicę dodaje jeszcze 110 g C_4H_9ONO. Następnie kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej przez 15 min.

W czasie tej reakcji strąca się KN_3. Osad ten po ochłodzeniu kolby sączy się, przemywa czterema porcjami po 50 ml bezw. alkoholu, a następnie 125 i 100 ml bezw. eteru. Preparat suszy się na powietrzu w temp. 55—60 °C. Uzyskuje się 63—69 g preparatu zawierającego 98-proc. KN_3. Wydajność 78—84%. Preparat można oczyścić, rozpuszczając w wodzie i strącając przez dodanie alkoholu.

Potrzebny do tej reakcji C_4H_9ONO otrzymuje się w następujący sposób: 87 ml stęż. H_2SO_4 wlewa się do 60 ml wody, roztwór chłodzi do temp. 0 °C w łaźni lodowej i utrzymując w tej temperaturze dodaje 222 g alkoholu *n*-butylowego, stale przy tym mieszając. Po upływie godziny mieszaninę wprowadza się pod powierzchnię zimnego (0 °C) roztworu 228 g $NaNO_2$ w 900 ml wody. Roztwór $NaNO_2$ chłodzi się mieszaniną soli i lodu oraz dobrze miesza. Tworzy się C_4H_9ONO (w wyniku reakcji: $2\,C_4H_9OH + 2\,NaNO_2 + H_2SO_4 = 2\,C_4H_9ONO + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$) w postaci żółtej, oleistej cieczy, wypływającej na powierzchnię roztworu wodnego. Ciecz tę oddziela się, 3 razy przemywa porcjami po 60 ml roztworu 45 g soli i 5 g $NaHCO_3$ w 180 ml wody i suszy za pomocą bezwodnego Na_2SO_4.

Potasowy bromek

KBr

Kalium bromatum — Бромистый калий, бромид калия — Potassium bromide — Kaliumbromid

C. cz. 119,01

Własności

Bezbarwne, błyszczące, regularne kryształy lub biały proszek o gęstości 2,750 (23 °C) i *tt.* 733 °C. Dobrze rozpuszcza się w wodzie [2], prawie nierozp. w alkoholu.

[1] M. W. Miller i L. F. Audrieth, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 139.
[2] Poradnik, str. 190. Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 144.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-54/C-80045[1]		GOST 4160-48[2]		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość KBr min.[3], %	99,5	99,0	99	98	99,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02	0,005	0,02		0,005
2) odczyn roztworu wodnego	wg przep.[4]		wg przep.[4]		0,1 ml N/1 %[5]	wg przep.
3) chlorki (Cl)	0,2	0,8	0,2	0,8	0,20	0,1
4) jodki (J)	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	wg przep.
5) fosforany (PO_4)						0,003
6) azot całkowity (N)	0,001	0,005	0,001	0,002		0,001
7) siarczany (SO_4)	0,002	0,01	0,002	0,01	0,01	0,005
8) bromiany (BrO_3)	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,001
9) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,001	0,0002	0,001	0,001	0,0009
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,001	0,001	0,0005
11) bar (Ba)	0,002	0,009	0,002	0,008		0,002
12) wapń (Ca)	0,004	0,02	0,002	0,01		0,001
13) magnez (Mg)	0,003	0,009	0,001	0,005		0,001
14) glin (Al)						0,001
15) sód (Na)	wg przep.[6]				0,1	0,02
16) wilgoć	1	1			0,5	0,5

Otrzymywanie

1) Bardzo czysty preparat [7]. Do roztworu bardzo czystego $K_2C_2O_4$ wprowadza się gazowy Br_2 w nadmiarze, przy czym uchodzi CO_2. Roztwór stęża się przez odparowywanie w celu usunięcia nadmiaru Br_2, a otrzymane kryształy KBr dwukrotnie przekrystalizowuje z wody. Roztwór $K_2C_2O_4$ powinien być zupełnie obojętny.

2) Do wrzącego roztworu 150 g techn. K_2CO_3 w 150 ml wody wlewa się [8], mieszając przy tym, 50-proc. roztwór techn. $FeBr_3$ ($d = 1{,}42$), aż próbka roztworu przestanie zabarwiać się po dodaniu fenoloftaleiny. W celu usunięcia siarczanów dodaje się rozc. roztwór 3—4 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (cz.) w takiej ilości, aby przesączona próbka cieczy nie dawała osadu ani z $Ba(OH)_2$, ani z 2 n H_2SO_4. Następnie dodaje się KOH do odczynu słabo zasadowego i po sklarowaniu się cieczy sączy. Osad przemywa się 2 razy wodą i przesącz wraz z wodami z przemywania odparowuje do gęstości 1,4. Roztwór ponownie sączy się i odparowuje do 1/3 obj., chłodzi, odsącza kryształy, przemywa wodą i suszy w temp. 120 °C. Uzyskuje się 100 g preparatu.

---

[1] Ze zmianami, p. Biuletyn PKN 1/63, poz. 2.
[2] Ze zmianami z XI. 1952 r.
[3] W produkcie suchym.
[4] Roztwór 5 g KBr w 30 ml wody nie zawierającej CO_2 dzieli się na 2 równe części. Do jednej części dodaje się kroplę 1-proc. fenoloftaleiny: roztwór powinien być bezbarwny. Do drugiej części dodaje się kroplę oranżu metylowego: nie powinno być różowego zabarwienia.
[5] Zawartość wolnej zasady.
[6] Kroplę 10-proc. KBr wprowadza się na druciku platynowym do płomienia palnika. Dopuszczalne są rzadko ukazujące się żółte błyski.
[7] O. Hönigschmid i J. Goubeau, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **177**, 102 (1929).
[8] Kariakin i Angiełow, str. 171.

3) W celu oczyszczenia preparatu z chlorków wlewa się[1] stężony (40—48-proc.) roztwór HBr do nasyconego roztworu KBr, wydzielone kryształy szybko odsącza i suszy. Powtarzając te czynności 3 razy, zawartość chlorków w preparacie można zmniejszyć z 0,8—1,2% Cl^- do mniej niż 0,005%.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość KBr. Rozpuszcza się 0,5 g wysuszonego KBr (p. próba 11) w 50 ml wody, dodaje 50 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 10 ml 5 n HNO_3; nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN, używając $NH_4Fe(SO_4)_2$ jako wskaźnika. Odlicza się 1/8 obj. 0,1 n $AgNO_3$ zużytego do próby na chlorki (p. próba 4). 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,0119 g KBr.

2. Roztwór. 25 g KBr rozpuszcza się w gorącej wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Wolna zasada. Rozpuszcza się 10 g KBr w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n HCl do pH 7,0. Powinno się zużyć najwyżej 0,5 ml 0,02 n HCl.

4. Chlorki. P. badanie NH_4Br (str. 29).

5. Bromiany. 1 g KBr rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4. Nie powinno pojawić się żółte zabarwienie.

6. Jodki. 1 g KBr rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,05 ml ok. 0,33 m $FeCl_3$ i 1 ml roztworu skrobi. Po upływie 10 min nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

7. Siarczany. 1 g KBr rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml, 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 2 godz nie powinno być zmętnienia ani osadu.

8. Żelazo. Do 3 g KBr w parownicy kwarcowej dodaje się 5 ml stęż. H_2SO_4, odparowuje do sucha i praży. Pozostałość zwilża się 5 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się, ogrzewając z 27 ml wody i 3 ml 5 n HCl. 20 ml tego roztworu pozostawia się do próby 9, a do reszty dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza, dodaje 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu izoamylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), silnie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Do roztworu kontrolnego powinno się użyć najwyżej 0,01 mg Fe^{3+}, aby uzyskać takie samo zabarwienie.

9. Metale ciężkie. Do 20 ml roztworu z próby 8 dodaje się 20 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Nie powino być zmętnienia, a zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze zawierającym w 40 ml 0,01 mg Pb^{2+}, 0,02 mg Fe^{3+} i 3 ml 5 n CH_3COOH, do którego dodano 10 ml 5 n NH_4OH i przez który przepuszczano H_2S przez kilka sekund.

10. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

11. Wilgoć. Suszy się 5 g sproszkowanego KBr w temp. 130 °C w ciągu 1 godz. Strata masy nie może przekraczać 25 mg.

Potasowy bromian

$KBrO_3$

Kalium bromicum — Бромноватокислый калий, бромат калия — Potassium bromate — Kaliumbromat

C. cz. 167,01

Własności

Bezbarwne, romboedryczne kryształy o gęstości 3,249 (dane uzyskane na podstawie badań rentgenowskich) i tt. 434 °C (przy czym rozkładają się z wy-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 171.

dzieleniem O_2). W wodzie rozpuszczają się [1], w alkoholu prawie nierozp Rozpuszczalność w 100 g wody w zależności od temperatury podano poniżej:

Temp., °C	0	20	40	60	80	100
$KBrO_3$, g	3,11	6,92	13,24	22,78	33,90	49,75

Wymagania techniczne

	GOST 4457-48 [2]			B.D.H	E Merck
Gatunek	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $KBrO_3$ min., %	99,8	99,8	99,5	99,9 [3]	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) odczyn roztworu	wg przepisu [4]				
2) wolny kwas ($HBrO_3$)				0,2 ml N/1 %	0,008
3) wolna zasada (KOH)					0,003
4) chlorki i chlorany (Cl)	0,03	0,05	0,1		
5) bromki (Br)	0,005	0,02	0,04	0,01	0,02
6) siarczany (SO_4)	0,003	0,005	0,01	0,005	0,005
7) azot całkowity (N)				0,002	0,001
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,0005	0,001	0,002	0,0009
9) żelazo (Fe)	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,0005
10) sód (Na)				0,01	0,025
11) wilgoć				0,1	
12) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,005	0,01		0,005

Otrzymywanie [5]

1) Do 1050 ml przesączonego roztworu KOH (techn.) o gęstości 1,32, a więc zawierającego 450 g KOH, w dużej zlewce porcelanowej bardzo powoli i stale mieszając wlewa się 110 g Br_2 z wkraplacza z rurką sięgającą dna zlewki. Następnie roztwór nasyca się Cl_2. Zachodzi reakcja (sumarycznie): $12\,KOH + Br_2 + 5\,Cl_2 = 2\,KBrO_3 + 10\,KCl + 6\,H_2O$. Koniec nasycania chlorem określa się w następujący sposób: 10 ml cieczy rozcieńcza się 10 ml wody, gotuje w celu usunięcia Br_2 i Cl_2 (papierek jodoskrobiowy nie powinien niebieszczeć w parach cieczy) i dodaje fenoloftaleiny — ciecz nie powinna się barwić na czerwono.

Roztwór chłodzi się do temp. 15 °C, odsącza wydzielone kryształy (300—350 g mieszaniny $KBrO_3$ i KCl) i miesza je przez kilka godzin z 150 ml wody. Pozostałe kryształy odsącza się i jeszcze raz przemywa 100 ml wody. Uzyskuje się ok. 240 g surowego preparatu, który rozpuszcza się w 1 l gorącej wody, sączy, odparowuje do pojawienia się na powierzchni krystalicznej warstewki i chłodzi. Uzyskane kryształy (ok. 150 g) ponownie przekrystalizowuje się z 800 ml wody. Otrzymane kryształy suszy się w temp. 80—85 °C. Uzyskuje się 100—125 g czystego preparatu. Z ługów pokrystalicznych z obu

[1] Gęstość roztworów wodnych p. np. Poradnik, str. 142.

[2] Ze zmianami z VII. 1954 r. Identyczne są wymagania wg ZN-54/MPCh/05-281 dla gatunków cz. d. a. i cz.

[3] W wysuszonej próbce.

[4] 5 g $KBrO_3$ rozpuszcza się w 60 ml wody. Dodanie 2 kropli 1-proc. fenoloftaleiny nie powinno spowodować różowego zabarwienia; po dodaniu 1 kropli 0,1 n KOH powinno pojawić się różowe zabarwienie (należy uwzględnić poprawkę na kwasowość użytej ilości wody).

[5] Kariakin i Angiełow, str. 173.

krystalizacji otrzymuje się jeszcze pewną ilość kryształów, lecz mniej czystych. Podczas pracy należy zachować *środki ostrożności* (Cl_2, Br_2!).

2) Czysty $KBrO_3$ można także uzyskać przez elektrolizę np. ogrzanego do temp. 50—70 °C roztworu, zawierającego 450 g czystego KBr w 1 l roztworu. Za katodę służy perforowana płytka z nierdzewnej stali, anodą zaś jest szereg drucików platynowych, umocowanych za pomocą płytki ebonitowej w odległości 5 mm od katody. Gęstość prądu katodowego wynosi 0,4—0,5 A/cm², anodowego — 1 A/cm². Zachodzą reakcje, podczas których najpierw tworzy się KOH i Br_2; reagują one wg równania

$$2\,KOH + Br_2 = KBrO + KBr + H_2O$$

$$BrO^- + 4\,OH^- - 4e \longrightarrow BrO_3^- + 2\,H_2O$$

Wydajność ok. 73—78%. Zużycie energii 4,5—5 kWh na 1 kg $KBrO_3$.

Uzyskane kryształy $KBrO_3$ zawierają 3—4% KBr. Odsącza się je i przemywa wodą (1,5 l na 400 g $KBrO_3$), otrzymując preparat zawierający jeszcze 0,3% KBr. Dalsze oczyszczanie, jak podano w metodzie 1.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $KBrO_3$. Rozpuszcza się 0,1 g suchego $KBrO_3$ (p. próba 10) w 25 ml wody dodaje 3 g KJ i 10 ml 5 n HCl, a wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,002784 g $KBrO_3$.

2. Roztwór. P. badanie KBr.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. Rozpuszcza się 3 g $KBrO_3$ w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl do pH 7,0. Powinno się zużyć maks. 0,3 ml 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl.

4. Bromki. Rozpuszcza się 1 g $KBrO_3$ w 20 ml wody, dodaje 1 g kw. cytrynowego i 0,5 ml $CHCl_3$, energicznie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Chloroform nie powinien zabarwić się ani na żółto, ani na brunatno.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 2 g $KBrO_3$ w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$; pozostawia na godzinę w ciepłym miejscu. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

6. Żelazo. Do 2 g $KBrO_3$ dodaje się powoli 3 ml stęż. H_2SO_4 i usuwa nadmiar H_2SO_4 przez ogrzewanie w kwarcowym naczyniu. Pozostałość miesza się z 10 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się, ogrzewając z 2 ml 5 n HCl i 18 ml wody. 10 ml tego roztworu zachowuje się do próby 7, a z resztą postępuje się tak samo, jak w przypadku badania KBr.

7. Metale ciężkie. Do 10 ml roztworu z próby 6 dodaje się 30 ml wody, 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka sekund. Nie powinno być zmętnienia, a zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze, zawierającym w 40 ml 0,02 mg Pb^{2+}, 0,01 mg Fe^{3+} i 3 ml 5 n CH_3COOH po dodaniu 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszczeniu H_2S przez kilka sekund.

8. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

9. Azot całkowity. Do 1 g $KBrO_3$ w mikroaparacie Kjeldahla dodaje się 1 g Al i 25 ml 5 n NaOH wolnego od azotu, przepuszcza parę wodną i zbiera destylat w odbieralniku zawierającym 4 ml wody i 1 ml 1 n HCl. Gdy ciecz wrze, przerywa się dopływ pary i pozostawia aparat przez godzinę, aby reakcja dobiegła końca, po czym znowu destyluje z parą wodną tak, aby w ciągu ok. 6 min uzyskać 50 ml destylatu. Równocześnie w ten sam sposób przyrządza się roztwór kontrolny, biorąc do destylacji 0,01 mg NH_4^+ zamiast $KBrO_3$. Do 20 ml każdego destylatu dodaje się po 30 ml wody i po 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie w badanym roztworze nie może być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym.

10. Wilgoć. 5 g proszkowanego $KBrO_3$ suszy się przez godzinę w temp. 110 °C. Strata masy nie może przekraczać 5 mg.

Potasowy chloran

$KClO_3$

(Sól Bertholleta)

Kalium chloricum — Хлорноватокислый калий, хлорат калия, бертолетова соль — Potassium chlorate — Kaliumchlorat

C. cz. 122,55

Własności

Bezbarwne, błyszczące, jednoskośne kryształy lub biały proszek o gęstości 2,338 (21 °C) i tt. 356 °C (z częściowym rozkładem). Ogrzany powyżej temp. topnienia rozkłada się na KCl i O_2, przy czym w niższych temperaturach tworzy się także $KClO_4$ (maks. w temp. 490 °C), który w wyższych temperaturach rozkłada się na KCl i O_2. Obecność katalizatorów (np. MnO_2) obniża temperaturę rozkładu $KClO_3$. W obecności substancji org. lub substancji utleniających się *eksploduje* po ogrzaniu lub podczas rozcierania w moździerzu.

Rozpuszcza się w wodzie [1) 2)]. Mało rozp. w 95-proc. alkoholu (0,8%), lepiej w glicerynie (3,3%).

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-327[3)]		B. D. H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $KClO_3$ min., %	99	98	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005
2) wolny kwas lub zasada			0,1 ml N/1 %	
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,0005	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,003
5) bromiany (BrO_3)	0,005	0,01	0,015	0,008
6) azot całkowity (N)			0,002	0,0005
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0004	0,0009
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005
9) wapń (Ca)	0,002	0,005	0,005	0,002
10) magnez (Mg)	0,002	0,005		0,001
11) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
12) glin (Al)				0,002
13) sód (Na)			0,01	0,025

Otrzymywanie [4)]

Otrzymuje się między innymi przez elektrolizę roztworu KCl. W tym celu rozpuszcza się np. 100 g KCl (cz.) w 150 ml wody, dodaje 1 g K_2CrO_4

[1)] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 192.
[2)] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 143.
[3)] Identyczne są wymagania wg GOST 4235-48 z tym, że w obu gatunkach powinno być co najmniej 99% $KClO_3$.
[4)] Kariakin i Angiełow, str. 209.

i przez 14 godz poddaje elektrolizie w temp. 40—60 °C, uzupełniając straty wody wskutek parowania. Za anodę służy blaszka platynowa o powierzchni ok. 25 cm^2, za katodę — blaszka Pt o powierzchni 15—20 cm^2. Napięcie prądu 6—10 V, gęstość prądu anodowego 0,2 A/cm^2. Roztwór chłodzi się, odsącza kryształy i przemywa. W celu oczyszczenia rozpuszcza się 100 g preparatu w 300 ml wrzącej wody, sączy na gorąco przez fałdowany sączek i chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa małą ilością wody i suszy w ciepłym miejscu. Uzyskuje się 90 g preparatu.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $KClO_3$. 0,3 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1 g $NaNO_2$ i 5 ml 5 n H_2SO_4, gotuje przez 10 min, dodaje 5 ml HNO_3, 50 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 3 ml $C_6H_5NO_2$ i silnie wstrząsa przez 1 min (po szczelnym zatkaniu kolby). Nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN w obecności $NH_4Fe(SO_4)_2$. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,012255 g $KClO_3$.

2. Roztwór. P. badanie KBr.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. 5 g preparatu bada się jak $KBrO_3$ z tym, że do zobojętnienia potrzeba maks. 0,25 ml 0,02 n NaOH lub HCl.

4. Chlorki. Po dodaniu 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ do roztworu 2 g preparatu w 50 ml wody nie powinno być opalescencji.

5. Bromiany. 2 g preparatu praży się i rozpuszcza w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4 i 0,1 g $(NH_4)_2S_2O_8$, odstawia na 5 min, dodaje 2 ml $CHCl_3$ i wstrząsa. $CHCl_3$ nie powinien się zabarwić.

6. Siarczany. Bada się jak $KBrO_3$, lecz wynik obserwuje po 6 godz.

7. Żelazo. 5 g preparatu, 10 ml wody i 10 ml HCl odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 20 ml wody i 2 ml 5 n HCl, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i bada dalej jak KBr (zaczynając od słów „miesza, dodaje...").

8. Metale ciężkie. 5 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z 0,01 mg Fe^{3+} i 0,01 mg Pb^{2+}.

9. Wapń. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml 5 n NH_4OH i 2 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$. Po upływie 1 godz nie powinno być zmętnienia.

10. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

11. Azot całkowity. 1 g preparatu bada się jak $KBrO_3$ z tym, że do próby kontrolnej używa się 0,025 mg NH_4^+.

12. Arsen. 5 g preparatu, 20 ml wody i 22 ml HCl ogrzewa się, aż ustanie wydzielanie się Cl_2, chłodzi, dodaje 20 ml wody i kilka kropli $SnCl_2$ (str. 261) i oznacza As (p. str. 244). Plama powinna odpowiadać zawartości maks. $2 \cdot 10^{-6}$ g As.

Potasowy chlorek

KCl

Kalium chloratum — Хлористый калий, хлорид калия — Potassium chloride — Kaliumchlorid

C. cz. 74,555

Własności

Bezbarwne, regularne kryształy o gęstości 1,990 (15 °C), tt. 770,3 °C i tw. 1411 °C. W strumieniu HCl zaczynają się ulatniać już w temperaturze ok.

600 °C. Dobrze rozp. w wodzie [1) 2)], dość dobrze w glicerynie (1 g w 14 ml), słabo w alkoholu (1 g w ok. 250 ml), nierozp. w eterze i acetonie.

Wymagania techniczne

	GOST 4234-48[3)]			B.D.H.	E. Merck	Baker
Gatunek	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	An. reag.
Zawartość KCl min., %	99,8	99,8	99,8	99,8		99,5
pH 5-proc. roztworu						5,5—6,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) wilgoć				0,3		0,10
2) substancje nierozp. w H_2O	0,003	0,005	0,02		0.01	0,005
3) wolny kwas (HCl)				0,05 ml N/1 %	0,002	wg
4) wolna zasada (KOH)					0,003	przep.
5) azotany (NO_3)				0,002		<0,003
6) sole amonowe (NH_4)				0,001		
7) azot całkowity (N)	0,0005	0,001	0,001		0,001	0,001
8) bromki (Br)					[4)]	0,005
9) jodki (J)						0,002
10) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,01	0,003	0,003	0,001
11) fosforany (PO_4)	0,001	0,002	0,005		0,002	0,0005
12) chlorany (ClO_3)	0,0012	0,0012	0,0024		0,003	< 0,001
13) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,0009	0,0005
14) żelazo (Fe)	0,0001	0,0003	0,0005	0,0005	0,0003	0,0002
15) bar (Ba)				0,003	0,001	0,001
16) wapń (Ca)	0,005	0,007	0,01	0,005	0,001	0,005
17) magnez (Mg)	0,002	0,003	0,005		0,0005	
18) glin (Al)					0,001	
19) sód (Na)				0,2	0,02	<0,02

Otrzymywanie

1) 100 g techn. KCl rozpuszcza się [5)] w 300 ml gorącej wody, dodaje roztwór zawierającego 5 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, a gdy osad opadnie, sprawdza, czy nie ma SO_4^{2-} (próbka przesączu nie mętnieje po dodaniu HCl i $BaCl_2$). Ciecz sączy się, do przesączu dodaje 2 ml 2-proc. H_2O_2 i stęż. roztwór zawierający 6 g K_2CO_3, a po opadnięciu osadu wykonuje się próbę na nieobecność Ba^{2+} (po dodaniu H_2SO_4 do próbki przesączu nie powinno być osadu lub zmętnienia). Znowu sączy się, dodaje kilka mililitrów wody siarkowodorowej i po sklarowaniu się cieczy sączy. Przesącz odparowuje się do małej objętości i do-

[1)] Rozpuszczalność w wodzie p. Poradnik, str. 192.

[2)] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 142.

[3)] Ze zmianami z 19. XI. 1952 r. Wg PN-56/C-80079 (z poprawkami, p. Biuletyn PKN 9/57, poz. 39) wymagania dla gatunku cz. d. a. i cz. są identyczne z wymaganiami GOST, jedynie zawartość KCl może być $\geqslant$ 99,5%, a zawartość jodków i bromków ma być zgodna z przepisem (2 g KCl rozpuszcza się w 7 ml wody ogrzanej do temp. 50 °C, roztwór wlewa ostrożnie do 30 ml alkoholu i po ochłodzeniu sączy. Przesącz odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 5 ml wody, dodaje 1 ml $CHCl_3$, 5 kropli wody chlorowej (1 : 3) i wstrząsa. Warstwa $CHCl_3$ może być najwyżej słabo żółtawa lub słabo różowa).

[4)] Gatunek „wolny od bromu" zawiera do 0,005% Br.

[5)] Kariakin i Angiełow, str. 208.

daje 5 ml HCl (1,12). Kryształy odsącza się i suszy w temp. 100—120 °C. Uzyskuje się 85-90 g preparatu cz. d. a.

2) W celu uzyskania bardziej czystego preparatu (ch. cz.) rozpuszcza [1] się 500 KCl (cz. d. a.) w 900 ml gorącej wody, sączy, odparowuje do pojawienia się powierzchniowej warstewki kryształów i chłodzi. Kryształy odsącza się, a ług pokrystaliczny ponownie stęża przez odparowywanie i chłodzi. Kryształy uzyskane z obu krystalizacji są ch. cz. W celu uzyskania bardzo czystego preparatu stosuje się naczynia platynowe lub kwarcowe i odrzuca małe ilości początkowej i końcowej frakcji.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 10 g KCl rozpuszcza się w 100 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 1 mg.

2. Wolny kwas lub wolna zasada. Do zobojętnienia roztworu 5 g KCl w 50 ml wody w obecności 3 kropli fenoloftaleiny powinno wystarczyć 0,03 ml 0,1 n NaOH lub HCl.

3. Siarczany. 2 g KCl rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl i 2 ml 5-proc. $BaCl_2$. Po 1 godz zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $6 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

4. Fosforany. Bada się, jak KNO_3, biorąc jednak 2,5 g preparatu, a do próby kontrolnej $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

5. Chlorany. 1 g KCl rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml ZnJ_2 (str. 24) i 5 ml 25-proc. HCl. W ciągu 30 min nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

6. Azot całkowity. Do roztworu 2 g KCl w 145 ml wody w kolbie destylacyjnej dodaje się 1 g stopu Devardy i 5 ml NaOH (1,3; wolny od N), pozostawia na 1 godz i oddestylowuje ok. 75 ml cieczy od odbieralnika zawierającego 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4. Destylat rozcieńcza się do 100 ml i do 50 ml dodaje 2 ml NaOH (1,3, wolny od N) i 1 ml odczynnika Nesslera. Wykonuje się taką samą próbę z $8{,}8 \cdot 10^{-5}$ g NO_3^- zamiast z KCl. Zabarwienie próby kontrolnej powinno być bardziej żółte.

7. Metale ciężkie. Bada się, jak KNO_3, biorąc do próby kontrolnej $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

8. Żelazo. 3 g KCl, 1 ml perhydrolu i 5 ml wody odparowuje się do sucha, osad suszy w temp. 105 °C przez 30 min, rozpuszcza w 2 ml 9-proc. HNO_3 i 15 ml wody. i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $9 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

9. Glin. 1 g KCl rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 0,1 ml 25-proc. HCl, 0,05 ml moryny (str. 65) i 1 g $NaCH_3COO$, wstrząsa i pozostawia na 10 min. Zółtozielona fluorescencja powinna być słabsza niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Al^{3+}.

10. Bar. 5 g KCl rozpuszcza się w 200 ml wody i dodaje 2 ml 1 n H_2SO_4. Obserwowane po 1 godz zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+}.

11. Wapń. 2 g KCl rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4 proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. 10 °C, dodaje (na warstwia) 10 ml alkoholu, wstrząsa i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

12. Magnez. Bada się, jak KNO_3, biorąc do kontroli $5 \cdot 10^{-6}$ g Mg^{2+}.

13. Sód. Bada się, jak KNO_3 (str. 553).

[1] Kariakin i Angiełow, str. 208; Gmelin, Nr systematyczny 22, str. 350.

Potasowy chromian

K_2CrO_4

Kalium chromicum — Хромовокислый калий, хромат калия — Potassium chromate — Kaliumchromat

C. cz. 194,20

Własności

Cytrynowożółte, rombowe kryształy o gęstości 2,732 (18 °C) i tt. 968 °C; rozp. w wodzie [1)2)], nierozp.. w alkoholu i eterze.

Roztwory wodne są barwy żółtej i zmieniają ją na pomarańczową po dodaniu kwasów. Po ogrzaniu kryształy K_2CrO_4 barwią się na czerwono, lecz po ochłodzeniu znowu stają się żółte.

Wymagania techniczne

	PN-53/C-80054		GOST 4459-48			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość K_2CrO_4 min., %	99,0			99		99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) wolna zasada (OH)	0,03	0,06	0,03	0,03	0,06	1 ml N/1 %	0,11 (KOH)
2) substancje nierozp. w H_2O	0,004	0,01	0,002	0,004	0,01		0,005
3) chlorki (Cl)	0,003	0,005	0,001	0,003	0,005	0,001	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,025	0,05	0,01	0,025	0,05	0,02	0,01
5) wapń (Ca)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01	0,005	0,005
6) glin (Al) [3)]	0,01	0,025	0,002	0,004	0,01	0,003	0,003
7) sód (Na)						0,05	0,025

Otrzymywanie [4)]

Do roztworu 400 g techn. $K_2Cr_2O_7$ w 1 l gorącej wody w porcelanowej parownicy dodaje się małymi porcjami 275—280 g $KHCO_3$ (cz.) lub równoważną ilość K_2CO_3 (cz.). W końcu roztwór zobojętnia się kilku mililitrami roztworu KOH (cz.) do odczynu słabo zasadowego względem fenoloftaleiny, odparowuje do początku krystalizacji i mieszając chłodzi. Wydzielone kryształy (40—60 g) odrzuca się jako najmniej czyste. Roztwór sączy się przez podwójny sączek, aż będzie całkowicie przezroczysty, odparowuje do 1/4 obj. często mieszając i chłodzi. Kryształy odsącza się i sprawdza, czy po rozpuszczeniu tworzą klarowny roztwór. Jeśli otrzymuje się roztwór mętny, przekrystalizowuje się je, rozpuszczając w podwójnej ilości wody. Kryształy suszy się w temp. 40—80 °C. Uzyskuje się ok. 300 g preparatu ch. cz. lub cz. d. a.

[1)] Rozpuszczalność w wodzie p. Poradnik, str. 192.
[2)] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 142.
[3)] Albo (wg PN) substancje strącalne amoniakiem (R_2O_3).
[4)] Kariakin i Angiełow, str. 212.

Z ługu pokrystalicznego można jeszcze otrzymać pewną ilość kryształów, z których po przekrystalizowaniu uzyskuje się preparat cz. Łącznie uzyskuje się ok. 450 g K_2CrO_4 (85%).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość K_2CrO_4. 1,5 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. 50 ml tego roztworu dodaje się do świeżo przyrządzonego roztworu 4 g KJ, 2 g $NaHCO_3$ i 6 ml HCl w 100 ml wody w kolbie o poj. 0,5 l, którą luźno się zamyka i pozostawia na 5 min w ciemności. Wydzielony J_2 miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$, dodając skrobię pod koniec miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}006473$ g K_2CrO_4.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być żółty i klarowny.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. pH roztworu 10 g preparatu w 100 ml wody wolnej od CO_2 powinno wynosić nie mniej niż 9,0, a do osiągnięcia pH równego 9,0 nie powinno się zużyć więcej niż 1 ml 0,1 n HCl.

4. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 5 ml HNO_3 i wkrapla, silnie przy tym wstrząsając, 0,5 ml 0,1 n $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

5. Siarczany. Gdy do roztowru 1 g preparatu w 50 ml wody doda się 3 ml 5 n HCl i 0,5 ml 1 n $BaCl_2$, nie powinno być po 1 godz zmętnienia ani osadu.

6. Glin i wapń. 2 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i 5 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$ i pozostawia na 2 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

7. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

Potasowy cyjanek

KCN

Kalium cyanatum — Цианистый калий, цианид калия — Potassium cyanide — Kaliumcyanid

C. cz. 65,120

Własności

Bezbarwny, krystaliczny proszek o gęstości 1,56 (25 °C) i tt. 636 °C. Stopiony krystalizuje w postaci sześcianów, z roztworów wodnych wydziela się w postaci ośmiościanów (w postaci sześcianów, gdy na roztwór naleje się warstwę alkoholu). Chłonie wilgoć z powietrza i wskutek działania CO_2 wydziela HCN (zapach gorzkich migdałów). Dobrze rozpuszcza się w wodzie [1], przy czym roztwory mają odczyn silnie zasadowy i szybko hydrolizują ($KCN + 2\,H_2O = NH_3 + HCOOK$). Dobrze rozp. w glicerynie, mniej — w metanolu, mało — w bezw. alkoholu. W 100 g wody rozpuszcza się 71,6 g KCN w temp. 25 °C, 81 g — w temp. 50 °C, a 122 g w temp. 103,3°C (temp. wrzenia). *Bardzo silna trucizna* [2].

[1]) Gęstość (d^{15}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 142.
[2]) Pierwsza pomoc p. Kalendarz chem., cz. II-2, str. 136.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1961)		BTU-3961-53[1])		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość KCN min., %	96	96	98	96	96	
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w alkoholu					nie ma	
2) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01				
3) chlorki (Cl)	0,02	0,5	0,02	0,1	0,5	0,02
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
5) fosforany (PO_4)	0,005	—				
6) siarczki (S)	0,001	—	0,0005	0,002	0,0005	0,002
7) rodanki (SCN)	0,01	0,05	0,005	0,01		0,01
8) węglany (CO_2)	0,5	—				0,5
9) żelazocyjanki ($Fe(CN)_6$)	0,01	0,05	brak			0,01
10) metale ciężkie (Pb)	0,001	—	0,0002	0,0004	0,0002	0,001
11) ołów (Pb)	0,0002	0,002				0,0002
12) miedź (Cu)	0,0005	—				0,0005
13) żelazo (Fe)					0,02	
14) cynk (Zn)					0,02	
15) sód (Na)	0,3	1,0	0,1	0,3	0,25	0,3

Otrzymywanie

1) Z techn. KCN. Do roztworu 100 g techn. KCN w 200 ml wody dodaje się[2]) (w celu usunięcia węglanów) rzadką papkę otrzymaną przez gaszenie 11,5 g CaO (cz.). Ciecz dobrze miesza się, po godzinie stania sączy, uważając, aby przesącz był zupełnie klarowny. Dodaje się kilka mililitrów wody siarkowodorowej dla strącenia metali ciężkich i sączy. Przesącz wlewa się do pireksowej kolby kulistej i oddestylowuje wodę pod ciśnieniem 25 mm Hg w temp. 40—65 °C. Gdy w kolbie pozostanie krystaliczna papka, chłodzi się ją, odsącza kryształy czystego KCN i suszy przez kilka dni w eksykatorze nad CaO lub H_2SO_4. Wydajność zależy od zawartości KCN w techn. preparacie.

2) Preparat o zawartości 99,3 do 99,85% KCN można otrzymać[3]), wprowadzając HCN do roztworu KOH (cz. d. a.) w bezw. alkoholu. Uzyskany produkt przemywa się alkoholem, suszy i przetapia.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość KCN. 1 g KCN rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. 25 ml rozcieńcza się do 100 ml, dodaje kryształek KJ i tak długo 0,1 n $AgNO_3$, aż pojawi się trwałe żółtawe zmętnienie. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,013024 g KCN.

2. Chlorki. 20 ml roztworu zawierającego 1 g KCN w 100 ml wody po dodaniu 5 ml 9-proc. HNO_3 i 10 ml wody stęża się do 10 ml, chłodzi, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Tak samo wykonuje się próbę kontrolną z $4 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-. W próbie tej zmętnienie powinno być większe niż w próbie z KCN.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 214.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 214. **Uwaga:** *ze względu na silną toksyczność KCN wszystkie czynności należy wykonywać pod wyciągiem, unikając przy tym przedostania się kropel roztworu KCN na skórę lub ubranie.*
[3]) Gmelin, Nr systematyczny **22** (Na), str. 879.

3. Siarczany. 1 g KCN i 5 ml HCl (1,19) odparowuje się do sucha, osad suszy przez 30 min w temp. 105 °C, chłodzi, rozpuszcza w 20 ml wody, sączy (jeśli zachodzi potrzeba). Do 10 ml przesączu dodaje się po zobojętnieniu 0,2 ml 25-proc. HCl, rozcieńcza do 20 ml i dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie obserwowane po 2 godz powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

4. Węglany. 1 g KCN rozpuszcza się w 100 ml wygotowanej wody. Do 1,5 ml roztworu dodaje się 8,5 ml tej wody i 5 ml 5-proc. wody barytowej i pozostawia na 15 min w zamkniętym naczyniu. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ g CO_2.

5. Siarczki. Do 1 g KCN w 15 ml wody dodaje się 0,3 ml zasadowego octanu ołowianego (str. 4) i wstrząsa. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g S^{2-}.

6. Żelazocyjanki. Do roztworu 0,5 g KCN w 20 ml wody dodaje się 3 ml 25-proc. HCl, 0,05 ml 10-proc. $FeCl_3$ i pozostawia na 30 min. Niebieskie lub zielone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g $Fe(CN)_6^{4-}$.

7. Rodanki. 1 g KCN rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 3 ml 25-proc. HCl i 0,15 ml 10-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-4}$ g SCN^-.

8. Metale ciężkie. 1 g KCN i 5 ml wody 2 razy odparowuje się z 2 ml porcjami HCl (1,19) na łaźni piaskowej do sucha, ogrzewa jeszcze przez 15 min, chłodzi, rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 5 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 10 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Dla porównania odparowuje się do sucha 4 ml stęż. HCl, dodaje $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} i postępuje dalej jak poprzednio. Ściemnienie w próbie kontrolnej powinno być większe.

9. Miedź. 2 g KCN, 5 ml wody i 6 ml HCl (1,19) odparowuje się do sucha na łaźni piaskowej, słabo praży, chłodzi, rozpuszcza w 10 ml wody, sączy, sączek przemywa 5 ml wody, do przesączu dodaje 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH, 0,15 ml 40-proc. NH_4SCN, 0,15 ml pirydyny i 1 ml $CHCl_3$, silnie wstrząsa i po 10 min obserwuje warstwę $CHCl_3$. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Cu^{2+}.

10. Sód. 1 g KCN odparowuje się 2 razy z 2 ml HCl (1,19) do sucha, suszy przez 30 min w temp. 105 °C i rozpuszcza w 50 ml wody. 5 ml tego roztworu dwukrotnie odparowuje się z 3 ml $HClO_4$ (1,20) na elektrycznej płytce grzejnej i osad 4 razy rozciera z 5 ml porcjami alkoholowego roztworu $HClO_4$ (str. 553) i sączy. Z przesączami postępuje się, jak podano na str. 553 z tym, że do porównania bierze się osad po odparowaniu 6 ml $HClO_4$ i 0,3 ml roztworu NaCl (a nie 0,2 ml).

Potasowy cyjanian

KCNO

Kalium cyanicum — Цианат калия — Potassium cyanate — Kaliumcyanat

C. cz. 81,12

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 2,056 (20 °C). W wodzie rozpuszcza się dobrze: 75 g w 100 g wody w temp. 25 °C. Roztwory wodne nie są trwałe, zwłaszcza ogrzewane, gdyż ulegają hydrolizie

$$4\,KCNO + 6\,H_2O = 2\,K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + CO(NH_2)_2$$

Mało rozp. w alkoholu: 0,16 g w 100 g alkoholu ($d^{17} = 0{,}799$) w temp. 0 °C; w 100 g 80-proc. alkoholu rozpuszcza się 1,9 g w temp. 0 °C, a 6,2 g w temp. wrzenia.

Wymagania techniczne

Gatunek	Baker „Analysed reagent"
Zawartość KCNO min., %	96,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005
2) chlorki (Cl)	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,050
4) żelazo (Fe)	0,003

Otrzymywanie

1) Dobrze wysuszone i sproszkowane $K_4[Fe(CN)_6]$ i $K_2Cr_2O_7$ miesza się[1] ze sobą w stosunku wagowym 4 : 3. Małą część mieszaniny ogrzewa się (miernie) w żelaznym tyglu do początku reakcji

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\,K_2Cr_2O_7 = 6\,KCNO + 2\,Cr_2O_3 + FeO + K_2O$$

Do ogrzanego tygla wsypuje się resztę mieszaniny małymi porcjami, uważając, aby reagująca masa nie stopiła się. Oziębiony produkt reakcji proszkuje się i ekstrahuje, krótko gotując z mieszaniną alkoholu etylowego i metylowego. Najlepsza jest mieszanina 80-proc. alkoholu etylowego z dodatkiem 10% metanolu. Roztwór alkoholowy sączy się, chłodzi, odsącza kryształy, a przesączu używa do następnej ekstrakcji.

2) 70 g dobrze sproszkowanego bezw. K_2CO_3 (cz.) i 80 g mocznika miesza się[2] dokładnie i ogrzewa pod wyciągiem w porcelanowej parownicy palnikiem, którego płomień stopniowo powiększa się. Mieszaninę co jakiś czas dociska, się, lecz nie miesza. Częściowo topi się ona z wydzieleniem znacznej ilości NH_3 wg równania

$$K_2CO_3 + 2\,CO(NH_2)_2 = 2\,KCNO + CO_2 + 2\,NH_3 + H_2O$$

W końcu topi się, tworząc klarowną ciecz. Gdy na jej powierzchni prawie nie tworzą się już pęcherzyki, zmniejsza się płomień i wykonuje próbę na węglany (p. niżej). Jeśli są jeszcze węglany, dodaje się 1 g mocznika, miesza i ogrzewa, aż ustanie wydzielanie się gazu. Dłuższe ogrzewanie nie jest wskazane, gdyż powoli wytwarza się K_2CO_3. Gdy stopiony preparat nie zawiera węglanów, wylewa się go do suchego moździerza i rozciera, aż kryształy zaczną osadzać się na ścianach moździerza. Rozcieranie jest łatwiejsze, gdy KCNO jest jeszcze gorący. Uzyskuje się 74 g preparatu (94%) o czystości wystarczającej do wielu syntez. Można go przekrystalizować, lecz trzeba podkreślić, że jeśli przekroczy się dozwoloną temperaturę lub pracuje się zbyt wolno, uzy-

[1] C. A. Bell: *Chem. News.* **32**, 99 (1875); H. Erdmann: *Ber.* **26**, 2441 (1893); Supniewski, str. 501.

[2] A. Scattergood, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 86.

skany produkt wskutek hydrolizy może być bardziej zanieczyszczony niż oczyszczany.

50 g sproszkowanego KCNO miesza się z 50 ml wody o temp. 50 °C, aż większość soli rozpuści się, dodaje lod. CH_3COOH (10—20 kropli) do zobojętnienia roztworu (wobec fenoloftaleiny) i ciepły roztwór sączy do drugiej kolby. Przemywa się 5 ml wody o temp. 50 °C. Do przesączu dodaje się 250 ml alkoholu, dobrze miesza i mieszaninę pozostawia przez noc w lodówce. Kryształy sączy się przez lejek Büchnera i przemywa alkoholem. Suszy się (dokładnie) nad BaO lub inną substancją osuszającą. Uzyskuje się 40 g preparatu (80%).

Badanie [1] czystości

1. Węglany. Do stopionej soli wkłada się pręt szklany i osadzoną na nim sól rozpuszcza się w 2 ml wody. Dodaje się 10 kropli 0,1 n $Ba(NO_3)_2$. Jeśli są węglany, w ciągu minuty pojawia się osad $BaCO_3$.

2. Amon i mocznik. Do roztworu 0,1 g KCNO w 2 ml wody dodaje się kilka kropli 0,1 m $HgCl_2$ i alkalizuje roztworem NaOH. Biały osad świadczy o obecności NH_4^+ lub $CO(NH_2)_2$ albo o obecności ich obu. Żółty osad HgO świadczy o ich nieobecności.

3. Cyjaniany. Roztwór KCNO barwi się na ciemnoniebiesko po dodaniu roztworu soli kobaltawej.

4. Cyjanki. Roztwór KCNO, zawierający sól żelazawą, alkalizuje się roztworem NaOH, lekko ogrzewa, zakwasza i dodaje kilka kropli roztworu $FeCl_3$. Tworzenie się błękitu pruskiego świadczy o obecności cyjanków.

Potasowy czteroszczawian

$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

(Sól szczawikowa)

Kalium tetraoxalicum — Тетраоксалат калия — Potassium tetroxalate, salt of sorrel — Kaliumtetraoxalat, Kleesalz

C. cz. 254,20

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 1,849 (3,9 °C), tracący całkowicie wodę krystalizacyjną po ogrzaniu do temp. 128 °C. Po silniejszym ogrzaniu częściowo sublimuje $H_2C_2O_4$, podczas gdy reszta rozkłada się. W 100 g wody rozpuszcza się 1,27 g tej soli w temp. 0 °C, 4,30 g — w temp. 30 °C, 11,95 g — w temp. 60 °C, a 72,11 g — w temp. 103,5 °C (tw.). Sól ta jest nieco rozp. w acetonie (2,44 g w 100 g acetonu w temp. 15 °C), alkoholu metylowym (2,07 g w 100 g CH_3OH w temp. 15 °C) i etylowym.

[1]) A. Scattergood, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 86.

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/POCh/Wyr/28/63 Cz.	B.D.H. AnalaR
Zawartość głównego składnika, %	99,5—100,1	99,9
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,025	
2) chlorki (Cl)	0,0025	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,05	0,01
4) azotany (NO_3)		0,004
5) azot ogólny (N)	0,005	
6) żelazo (Fe)	0,002	0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,002
8) wapń (Ca)		0,005
9) amon (NH_4)		0,005
10) sód (Na)		0,02

Otrzymywanie

W celu otrzymania tego preparatu można użyć $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, K_2CO_3 lub KOH i $H_2C_2O_4$. Należy pamiętać o tym, aby gorące roztwory związków potasu wlewać do gorącego roztworu $H_2C_2O_4$ (w celu uniknięcia tworzenia się KHC_2O_4). Kwasu można użyć nieco więcej, niż to odpowiada stosunkom stechiometrycznym. Otrzymany roztwór sączy się na gorąco, chłodzi, wydzielone kryształy odsącza, przemywa małą ilością zimnej wody i suszy na powietrzu lub nad H_2SO_4. Preparat można oczyścić przez krystalizację z wody.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika.

a) Rozpuszcza się 4 g preparatu w 50 ml gorącej wody i miareczkuje 1 n NaOH przy użyciu fenoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,08473 g $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

b) Rozpuszcza się 0,3 g preparatu w 50 ml gorącej wody, dodaje 5 ml stęż. H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ w temp. 60—80 °C. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,006355 g $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w gorącej wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml gorącej wody i dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i 0,1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Praży się 1 g preparatu tak, aby nie wprowadzić S. Pozostałość rozpuszcza się w 15 ml gorącej wody, dodaje 5 ml 6-proc. H_2O_2, gotuje, chłodzi, dodaje 4 ml 5 n HCl i sączy. Do przesączu dodaje się 30 ml wody i 2 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie godziny nie powinno być ani osadu, ani zmętnienia.

5. Azotany. Miesza się 1 g preparatu z 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu karminu indygowego (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie powinno zniknąć całkowicie.

6. Żelazo. 2 g preparatu odparowuje się z 2 ml stęż. H_2SO_4 do sucha i praży. Pozostałość zwilża się 5 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się, ogrzewając z 2 ml 5 n HCl i 18 ml wody. 10 ml tego roztworu zachowuje się do próby 7, a do reszty dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza i bada dalej jak KBr (str. 558).

7. Metale ciężkie. Do 10 ml roztworu z próby na Fe (p. próba 6) dodaje się 30 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Nie powinno być zmętnienia, a zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze zawierającym 0,02 mg Pb^{2+}, 3 ml 5 n CH_3COOH, 0,01 mg Fe^{3+}, który rozcieńczono wodą do 40 ml, dodano NH_4OH i przez który przepuszczono H_2S.

8. Wapń. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i pozostawia na 4 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

9. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

10. Amon. Rozpuszcza się 0,2 g preparatu w 45 ml wody, dodaje 2,5 ml 5 n NaOH wolnego od azotu i 2 ml odczynnika Nesslera. Żółte zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy doda się 2 ml 5 n NaOH wolnego od azotu i 2 ml odczynnika Nesslera do 48 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+.

Potasowy dwuchromian

$K_2Cr_2O_7$

Kalium bichromicum — Двухромовокислый калий, бихромат калия, калиевый хромпик — Potassium dichromate (bichromate) — Kaliumbichromat

C. cz. 294,19

Własności

Jasno-pomarańczowoczerwone kryształy (trójskośne, przechodzące w temp. 241,6 °C w jednoskośne) o gęstości 2,676 (25 °C). Niehigroskopijne i nie rozpływające się. W temperaturze ok. 400 °C topią się, przy czym ze stopu wydzielają się nietrwałe kryształy jednoskośne. W temperaturze ok. 500 °C rozkładają się. W 100 g wody rozpuszcza się 12,3 g $K_2Cr_2O_7$ w temp. 0 °C, a 103 w temp. 100 °C [1].

Gęstość roztworów wodnych [2] w zależności od stężenia podano poniżej:

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
1	1,0052	4	1,0264	7	1,0481	10	1,0703
2	1,0122	5	1,0336	8	1,0554	11	1,0779
3	1,0193	6	1,0408	9	1,0628	12	1,0855

W alkoholu nie rozpuszcza się. Pył i pary preparatu działają szkodliwie na organizm ludzki (na skórę i drogi oddechowe) i dlatego należy pracować w rękawiczkach gumowych i pod wyciągiem.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-53/C-80270 Ch. cz.	PN-53/C-80270 Cz. d. a.	PN-53/C-80270 Cz.	GOST 4220-48 Ch. cz.	GOST 4220-48 Cz. d. a.	GOST 4220-48 Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Zawartość $K_2Cr_2O_7$ min., %	99,8	99,8	99,5		99,8		99,9	
pH 5-proc. roztworu							3,7—3,9	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nierozp. w H_2O	0,001	0,005	0,01	0,001	0,003	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01	0,0005	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,025	0,05	0,01	0,025	0,05	0,01	0,005
4) wilgoć							0,05	
5) wapń (Ca)	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,002
6) sód (Na)							0,05	0,015
7) substancje strącające się amoniakiem (R_2O_3)	0,004	0,02	0,05	0,002	0,01	0,025	0,003[3]	0,002[3]

[1] P. Poradnik, str. 192.
[2] D'Ans i Lax, str. 932 i 802.
[3] Jako Al.

Otrzymywanie [1]

100 g techn. $K_2Cr_2O_7$ rozpuszcza się w 1 l gorącej wody, sączy i po stężeniu do 1/7 pierwotnej obj. chłodzi, energicznie przy tym mieszając, aby otrzymać drobne kryształki. Kryształki te odsącza się, przemywa 2—3 razy lodowato zimną wodą i 3 razy przekrystalizowuje. W tym celu 100 g soli rozpuszcza się w 150 ml wrzącej wody i energicznie mieszając wlewa roztwór cienkim strumieniem do porcelanowej parownicy. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy odsącza się na lejku z płytką ze spiekanego szkła, suszy przez 2—3 godz w temp. 100—105 °C, proszkuje (pod wyciągiem) i suszy ostatecznie przez 10—12 godz w temp. 200 °C. W ten sposób uzyskuje się preparat zawierający 99,97 do 100,00% $K_2Cr_2O_7$.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $K_2Cr_2O_7$. Analizę wykonuje się jak w przypadku K_2CrO_4, biorąc 1 g preparatu. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}004903$ g $K_2Cr_2O_7$.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być pomarańczowoczerwony i klarowny.

3. Glin i wapń, sód. P. badanie K_2CrO_4.

4. Chlorki. Bada się jak K_2CrO_4, biorąc jednak 2 g preparatu.

5. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 7 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Po upływie 6 godz nie powinno być zmętnienia ani osadu.

6. Wilgoć. 10 g preparatu suszy się przez 1 godz w temp. 120 °C. Ubytek masy nie powinien przekraczać 5 mg.

Potasowy fluorek

KF $KF \cdot 2H_2O$

Kalium fluoratum — Фтористый калий, фторид калия — Potassium fluoride — Kaliumfluorid

C. cz. 58,10 C. cz. 94,13

Własności

$KF \cdot 2H_2O$ tworzy bezbarwne, jednoskośne kryształy, łatwo rozpływające się. Podczas przechowywania nad H_2SO_4 wietrzeją; tt. 41 °C.

Bezwodny KF tworzy bezbarwne, rozpływające się na powietrzu, regularne kryształy o gęstości 2,505 (25 °C), tt. 846 °C (wg innych badaczy topi się w temperaturach wyższych, dochodzących do 857 °C), tw. 1505 °C. W 100 g wody rozpuszcza się [2] 53,5 g KF w temp. 10 °C, a 150,0 g w temp. 80 °C. Roztwory wodne [3] mają odczyn zasadowy i działają na szkło. KF nie rozpuszcza się w alkoholu. *Trujący.*

[1] Kariakin i Angiełow, str. 176.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 205.
[3] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 142.

Wymagania techniczne

	RN-58/MPCh/-1331		GOST 4522-48		Riedel de Haën	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.	
Zawartość $KF \cdot 2H_2O$ min., %	98,5	97,0				
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,1	wg przep.[1])		0,01	0,02
2) wolny kwas (HF)	0,05	0,2	0,2	0,5	0,01	0,1
3) wolna zasada (K_2CO_3)	0,1	0,5	0,2	0,5	0,01	0,15
4) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,001	0,010
5) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,02	0,05	0,02	0,020
6) siarczyny (SO_3)	0,002	nie norm.			0,01	0,005
7) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,001	0,002
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,001
9) krzem (Si)	0,05	0,2				
10) fluorokrzemiany w preparacie z odczynem kwaśnym (K_2SiF_6)			0,1	0,2	0,02	0,27
11) to samo w preparacie z odczynem zasadowym (SiO_2)			0,05	0,1		
12) sód (Na)	0,0	0,0				0,02

Otrzymywanie

1) Uwodniony KF.[2]) Do 100 ml 15-proc. HF (cz.) w platynowej parownicy dodaje się porcjami K_2CO_3 (cz.) do słabo kwaśnego odczynu roztworu. Potrzeba ok. 52 g K_2CO_3. Roztwór sączy się, odparowuje do obj. 80 ml, chłodzi do temp. 20—22 °C; wydzielone kryształy $KF \cdot 2H_2O$ odsącza się i wyciska bibułą. Resztek wilgoci można pozbyć się przez umieszczenie preparatu nad mieszaniną KF i $KF \cdot 2H_2O$ na kilka tygodni. Otrzymuje się preparat cz. d. a. Wszystkie czynności wykonuje się pod wyciągiem.

Preparat ten można też otrzymać przez krystalizację roztworu wodnego KF (bezwodnego).

2) Bezwodny KF. W celu otrzymania bezwodnego KF można suszyć uwodniony preparat w temp. 130—150 °C. Lepiej jednak ogrzewać[3]) KHF_2 w strumieniu suchego N_2. W tym celu w platynowej zlewce umieszcza się platynową parownicę z KHF_2 i przykrywa lejkiem. Zlewkę wstawia się do pieca elektrycznego, rurką lejka wprowadza się suchy N_2, uchodzący szczeliną między brzegiem lejka i parownicy.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $KF \cdot 2H_2O$. Można ją oznaczać podaną metodą i wówczas powinno się znaleźć co najmniej 98,5% $KF \cdot 2H_2O$. Dokładnie odważa się 2 g preparatu, rozpuszcza w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. 25 ml tego roztworu przenosi się do kolby z doszlifowanym korkiem, rozcieńcza 25 ml wody, dodaje 1 ml 0,05-proc. roztworu alizaryny S (alizarynosulfonianu sodowego, soli sodowej kwasu dwuhydroksyantrachinonosulfonowego) i zakwasza 0,02 n HCl tak, aby po dodaniu ostatniej kropli tego kwasu znikło różowe zabarwienie roztworu. Dodaje się 0,4 ml 1 n kwasu octowego i stale mieszając powoli miareczkuje 0,1 n azotanem torowym do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. 1 ml 0,1 n $Th(NO_3)_4 = 0{,}009413$ g $KF \cdot 2H_2O$.

[1]) Preparat rozpuszczony w wodzie w stosunku 1 : 2 powinien tworzyć roztwór przezroczysty i wolny od mechanicznych zanieczyszczeń.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 205.

[3]) E. Lange i A. Eichler: *Z. Physik, Chem.* **129**, 285 (1927).

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 100 ml wody w platynowej parownicy i ogrzewa przez 30 min na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Ciężar osadu nie powinien przekraczać 1,0 mg.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 40 ml wody w platynowej parownicy, dodaje 10 ml nasyconego wodnego roztworu KNO_3, chłodzi do temp. 0 °C i dodaje 3 krople fenoloftaleiny. Do zmiany zabarwienia nie powinno się zużyć więcej niż 1,0 ml 0,1 n NaOH lub 0,25 ml 0,1 n HCl (roztwór zachować).

4. Fluorokrzemiany. Roztwór z poprzedniego oznaczenia ogrzewa się do wrzenia i na gorąco miareczkuje 0,1 n NaOH do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. Nie powinno zużyć się więcej niż 1,0 ml 0,1 n NaOH.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 0,3 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 0,2 g H_3BO_3, 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Ewentualne zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,03 mg Cl^-.

6. Siarczany. 0,5 g preparatu i 20 mg Na_2CO_3 w platynowej parownicy odparowuje się do sucha 3 razy z porcjami HCl po 5 ml. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,2 ml 1 n HCl, sączy, jeśli zachodzi potrzeba, i dodaje do przesączu 1 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze kontrolnym przyrządzonym następująco: odparowuje się 20 mg Na_2CO_3 i 15 ml HCl do sucha na łaźni wodnej. Do pozostałości dodaje się 0,1 mg SO_4^{2-}, rozpuszcza w 10 ml wody, dolewa 0,2 ml 0,1 n HCl i 1 ml 12-proc. $BaCl_2$.

7. Siarczki. Rozpuszcza się 6 g preparatu w 150 ml wody, dodaje 2 ml HCl, 1 ml 0,5-proc. roztworu skrobi i miareczkuje 0,1 n J_2. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,1 ml 0,1 n J_2 do pojawienia się niebieskiego zabarwienia.

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 2 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Pozostałe 30 ml rozcieńcza się do 40 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

9. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 2 ml HCl i gotuje przez 2 min. Chłodzi się, dodaje ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 15 ml butanolowego roztworu KSCN (p. str. 45) i miesza dobrze przez 30 sek. Ewentualne czerwone zabarwienie warstwy butanolowej nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia takiej warstwy w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

10. Sód. 10-proc. roztwór, wprowadzony na druciku platynowym do bezbarwnego płomienia, nie powinien barwić płomienia na żółto.

Potasowy fluorek kwaśny

KHF_2

(Wodorofluorek potasowy)

Kalium bifluoratum — Кислый фтористый калий, бифторид калия — Potassium bifluoride (potassium hydrogen difluoride) — Kaliumbifluorid, Kaliumhydrogenfluorid

C. cz. 78,11

Własności

Bezbarwne kryształy tetragonalne o gęstości 2,37 i tt. 217 °C (odmiana α) i 239 °C (odmiana β istniejąca powyżej temp. 195 °C). Podczas ogrzewania traci HF; w temp. ok. 400 °C prężność pary HF wynosi 1 Atm. W 100 g wody rozpuszcza się 30,1 g KHF_2 w temp. 10 °C, 39,2 g — w temp. 20 °C, 61,3 g — w temp. 45 °C i 114,0 g — w temp. 80 °C; rozpuszcza się w rozc. alkoholu, nie rozpuszcza się w bezw. alkoholu. *Trujący.* Przechowuje się w aluminiowych naczyniach lub w drewnianych bębnach (duże ilości).

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/01-404		GOST 10067-62		B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość KHF_2 min., %			100±1,5	100±2	95
Zawartość HF, %			25,3—26,0	25,3—26,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,05	0,03
2) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,03	0,05	0,03
3) krzem (Si)	0,05	0,2	0,05	0,10	
4) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005	0,002	0,005	
5) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,001	0,005	
6) sód (Na)			[1]	[1]	0,4

Otrzymywanie [2]

Do 40-proc. roztworu HF w platynowej lub srebrnej (niklowej) parownicy dodaje się obliczoną ilość KOH (wolnego od chloru) lub $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ (cz.). Parownicę chłodzi się lodem. Wydzielone kryształy od razu odsącza się. Można je przekrystalizować z gorącej wody. Suszy się w temp. 120—130 °C w strumieniu suchego N_2.

W celu otrzymania zupełnie suchej soli przepuszcza się przez nią strumień F_2. Sól umieszcza się w cylindrycznym, żelaznym naczyniu z tubusem u dołu, przez który wprowadza się F_2. Suszenie jest zakończone, gdy z rurki odpływowej, znajdującej się w nakrywce naczynia zacznie wypływać F_2.

Potasowy fosforan jednozasadowy

KH_2PO_4

(Dwuwodorofosforan potasowy, *orto*-fosforan jednopotasowy)

Kalium phosphoricum monobasicum — Кислый однозамещённый фосфорнокислый калий, дигидрофосфат калия — Potassium phosphate monobasic (dihydrogen phosphate) — Einbasisches Kaliumphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat

C. cz. 136,02

Własności

Biały proszek lub bezbarwne, tetragonalne kryształy o gęstości 2,34, topniejące w temperaturze ok. 250 °C. Ogrzane tracą cząsteczkę H_2O i tworzą KPO_3. Rozp. w wodzie, nierozp. w alkoholu. W 100 g wody [3] rozp. się 14,3 g KH_2PO_4 w temp. 0 °C, 25,2 g — w temp. 25 °C, 33,9 g — w temp. 40 °C, 48,6 g — w temp. 60 °C, a 68,0 g — w temp. 80 °C.

[1] Oprócz tego preparat powinien odpowiadać następującej próbie: 3 g preparatu zważonego z dokładnością ± 0,01 g rozpuszcza się w 75 ml 3-proc. H_2BO_3 (ch. cz. i przesączonego przez bezpopiołowy sączek). Roztwór powinien być przezroczysty w przypadku gatunku cz. d. a., a może być nieznacznie mętny w przypadku gatunku cz.

[2] F. Lange i A. Eichler: *Z. Phys. Chem.* **129**, 295 (1927); N. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 221.

[3] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 144.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1962)		GOST 4198-48			B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość KH_2PO_4 min., %	99,5	99,0				99,5
pH 0,2 m roztworu	4,2—4,5	4,5—4,7	4,4—4,7			4,3—4,4,
Straty suszenia	0,2	2,0	0,2	0,5	1	0,1
Straty prażenia	13,15—13,35	—	13,15—13,40			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,002	0,005	0,01	
2) substancje strącalne NH_4OH			0,005	0,01	0,02	
3) chlorki (Cl)	0,001	0,01	0,002	0,005	0,01	0,0005
4) siarczany (SO_4)	0,003	0,02	0,002	0,005	0,01	0,01
5) azotany (NO_3)			0,002	0,005	0,01	
6) azot całkowity (N)	0,001	0,01				0,005[1])
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,005	0,001
8) żelazo (Fe)	0,002	0,003	0,001	0,002	0,005	0,002
9) arsen (As)	0,0002	—	0,0005	0,001	0,002	
10) sód (Na)	0,02	—				0,05
11) wapń i magnez						brak reakcji

Otrzymywanie [2])

Do roztworu 35 g H_3PO_4 (1,7; cz. d. a.) w 100 ml wody dodaje się K_2CO_3 lub KOH (cz. d. a. lub cz.) do słabo fioletowego zabarwienia papierka Kongo. Roztwór ogrzewa się przez 1 godz, sączy, odparowuje do gęstości 1,32, chłodzi i odsącza kryształy. Uzyskuje się ok. 50 g preparatu cz. d. a.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość KH_2PO_4. Wysuszony preparat (p. próba 10) rozpuszcza się w 100 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH do pH 9,2, używając błękitu tymolowego jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,1360 g KH_2PO_4.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 50 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Do roztworu 2 g KH_2PO_4 w 50 ml wody dodaje się 2 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2,5 g KH_2PO_4 w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Nie powinno być zmętnienia ani opalescencji.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g KH_2PO_4 w 2 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 10 ml wody, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego. (1 obj. : 1 obj.), dobrze miesza i pozostawia do rozwarstwienia się. Do roztworu kontrolnego powinno wystarczyć 0,01 mg Fe^{3+} dla otrzymania takiego samego zabarwienia.

6. Ołów. 7 g KH_2PO_4 rozpuszcza się w 30 ml gorącej wody, dodaje 15 ml 5 n NH_4OH i 1 ml 1,5 m KCN, rozcieńcza wodą do 50 ml i dodaje 2 krople 0,5 m Na_2S. Brunatne zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy doda się 2 krople 0,5 m Na_2S do 50 ml roztworu, zawierającego 2 g KH_2PO_4, 5 ml 5 n NH_4OH, 1 ml 1,5 m KCN i 0,01 mg Pb^{2+}.

7. Wapń i magnez. Rozpuszcza się 10 g KH_2PO_4 w 200 ml wody i alkalizuje 5 n NH_4OH. Po upływie 3 godz nie powinno być osadu.

8. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

[1]) Sole amonowe (NH_4).
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 204.

9. Amon. Rozpuszcza się 0,2 g KH_2PO_4 w 40 ml wody, dodaje 2 ml 5 n NaOH i 1 ml odczynnika Nesslera. Żółte zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg NH_4^+.

10. Wilgoć. 5 g KH_2PO_4 suszy się przez 1 godz w temp. 110 °C. Strata masy nie powinna przekraczać 5 mg.

Potasowy fosforan dwuzasadowy

$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$

(Wodorofosforan potasowy albo orto-fosforan dwupotasowy)

Kalium phosphoricum bibasicum — Кислый двузамещённый фосфорнокислый калий, гидрофосфат калия — Potassium phosphate dibasic, potassium hydrogen phosphate, dipotassium phosphate — Kaliumhydrogenphosphat, zweibasisches Kaliumphosphat

C. cz. 228,23

Własności

Biały, krystaliczny, nieco higroskopijny proszek, który podczas prażenia przechodzi w $K_4P_2O_7$. W wodzie dobrze rozp., słabo — w alkoholu. W 100 g wody rozp. się 85,6 g K_2HPO_4 w temp. 0 °C, 159 g — w temp. 20 °C, 212,5 g — w temp. 40 °C, 268 g — w temp. 60 °C. Poniżej temp. 14,3 °C krystalizuje sól sześciowodna, a powyżej temp. 48,33 °C — sól bezwodna.

Wymagania techniczne

	GOST 2493-44		B.D.H.	Baker	Rosin	K_2HPO_4 (bezw. WWT (1962)	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	An. reag.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	98	97	98-101	99,0	(98,0—100,5)	99,0	98,0
Odczyn lub pH 0,1 m roztworu	wg przep.[1])				9—9,3		
Największa ilość zanieczyszczeń,%:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,03		0,010	0,010	0,01	0,02
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,003	0,003	0,005	0,01
3) azotany (NO_3)	0,002	0,004				0,002	—
4) azot całkowity (N)				0,001	0,001		
5) siarczany (SO_4)	0,03	0,05	0,05	0,005	0,005	0,005	0,02
6) węglany (CO_3)					0,2		
7) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,005
8) żelazo (Fe)	0,003	0,005		0,001	0,001	0,001	0,005
9) arsen (As)	0,001	0,002	0,0001	0,0001	0,0002		
10) magnez (Mg)	0,001	0,001					
11) sód (Na)	wg przep.[2])		1,0		0,03	0,03	—
12) fosforan jedno- lub 3-zasad.					wg przep.	wg przep.	—
13) straty suszenia w temp. 105°C						0,1	0,2

[1]) 3 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml świeżo przegotowanej wody, dodaje 5 g NaCl i 3 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Do zmiany zabarwienia powinno się zużyć maks. 0,2 ml 1 n kwasu lub zasady.

[2]) 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i kroplę roztworu wprowadza się na druciku platynowym do górnej części płomienia palnika. Nie powinno się zaobserwować żółtego światła.

Otrzymywanie [1]

1) Do 100 ml H_3PO_4 (1,7; cz. d. a.) stopniowo dodaje się, mieszając przy tym, 190 g K_2CO_3 (cz.) i odparowuje do ustania wydzielania się CO_2. Następnie dodaje się roztworu KOH (ok. 10 g) do odczynu słabo zasadowego (wg fenoloftaleiny) i ciecz odparowuje na łaźni piaskowej w temperaturze nie przekraczającej 125 °C. Gdy na dnie parownicy pojawią się kryształy, ciecz miesza się energicznie i dalej odparowuje. Parownicę z solą przenosi się do suszarki i suszy w temp. 110—125 °C. Suchą sól rozciera się w moździerzu, suszy jeszcze przez godzinę, umieszcza w słoju i słój parafinuje. Uzyskuje się ok. 300 g bezw. preparatu cz. d. a.

2) W celu otrzymania preparatu uwodnionego, roztwór po zobojętnieniu H_3PO_4 odparowuje się do gęstości 1,7, dodaje zarodek w postaci kilku kryształów $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ i ciecz pozostawia w temp. pokojowej przez 2 dni. Wydzielone kryształy odsącza się.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość K_2HPO_4. Można oznaczać, jak podano poniżej i wówczas wynik powinien być w granicach 98,0—100,5% K_2HPO_4.

Suszy się ok. 5 g preparatu przez 3 godz w temp. 105 °C, dokładnie odważa ok. 4 g i rozpuszcza w 50 ml wody. Dodaje się 2 krople 0,1-proc. czerwieni metylowej, chłodzi do temp. 20 °C i miareczkuje 1 n HCl do lekko różowego zabarwienia. 1 ml 1 n HCl = 0,1742 g K_2HPO_4.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody i ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej. Osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Nie powinien ważyć więcej niż 1,0 mg.

3. Węglany. Do 1 g preparatu dodaje się 3 ml wody, a następnie 2 ml 10-proc. HCl. Nie powinno wydzielić się więcej niż kilka pęcherzyków gazu.

4. Fosforany jedno- lub trójzasadowe. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 30 ml wody, chłodzi do temp. 20°C i dodaje 3 krople 0,1-proc. błękitu tymolowego. Niebieskie zabarwienie powinno zmieniać się w żółte (z zielonawym odcieniem) po dodaniu najwyżej 0,4 ml 1 n HCl.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 25 ml wody, dodaje 5 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Ewentualne zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,03 mg Cl^-.

6. Związki azotu. Do roztworu 2 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 20 ml 10-proc. NaOH, 1 g sproszkowanego stopu Devardy i pozostawia na 2 godz, chroniąc przed dostępem lub utratą NH_3.

Powoli oddestylowuje się ok. 40 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 1 kroplę rozc. HCl. Do destylatu dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od spowodowanego przez 0,02 mg N (0,08 mg NH_4Cl), z którym postąpiono w ten sam sposób.

7. Siarczany. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 6 ml HCl i sączy. Przesącz ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Jeśli jest osad, sączy się, przemywa gorącą wodą i praży. Osadu $BaSO_4$ nie powinno być więcej niż 1,3 mg.

8. Arsen. Do oznaczenia bierze się 1 g preparatu. Zabarwienie papierka bromortęciowego nie powinno być ciemniejsze od pochodzącego od $2 \cdot 10^{-6}$ g As (str. 244).

9. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 8,5 ml 10-proc. HCl i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Do pozostałych 30 ml roztworu dodaje się wody

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 203.

do 40 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

10. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 2 ml HCl i gotuje przez 2 min. Chłodzi się, dodaje ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (p. str. 45), dobrze miesza i pozostawia do roztwarstwienia się. Czerwone zabarwienie warstwy butanolowej nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia takiej warstwy w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

11. Sód. 10-proc. roztwór wprowadzony do płomienia na druciku platynowym nie powinien barwić bezbarwnego płomienia na żółto.

Potasowy jodan

KJO_3

Kalium jodicum — Иодноватокислый калий, иодат калия — Potassium iodate — Kaliumjodat

C. cz. 214,00

Własności

Biały, bezwonny, krystaliczny proszek o gęstości 3,99 (15 °C) i tt. 560 °C. Ogrzewany rozkłada się podobnie jak $KClO_3$. Rozp. w wodzie, nierozp. w alkoholu. W 100 g wody rozp. się [1) 2)] 4,7 g KJO_3 w temp. 0 °C, 8,1 g — w temp. 20 °C, 12,9 g — w temp. 40 °C, 18,5 g — w temp. 60 °C, 24,8 g — w temp. 80 °C i 32,3 g — w temp. 100 °C. KJO_3 jest utleniaczem i zmieszany z substancjami org. *eksploduje* po uderzeniu.

Wymagania techniczne

	PN-54/C-80071[3])		GOST 4202-48			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz d. a.	Cz.	AnalaR	zurAnal.
Zawartość KJO_3 min., %	99,8	99,0	99,8	99,8	99,5	99,9[4])	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,005
2) wolny kwas (HJO_3)	0,017	0,035	wg przepisu[5])			0,1 ml N/1 %	0,01
3) wolna zasada (KOH)	0,015	0,03				0,1 ml N/1 %	0,003
4) chlorki i ch'orany (Cl)	0,02	0,1	0,005	0,02	0,05	0,05 (ClO_3)	[6])
5) jodki (J)	0,002	0,004	0,001	0,002	0,005	0,001	0,0025
6) siarczany (SO_4)	0,01	0,04	0,005	0,01	0,02	0,05	0,005
7) azot całkowity (N)							0,0025
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,002	0,001
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,001
10) sód (Na)						0,01	0,025
11) wilgoć						0,1	0,05

[1]) J. D'Ans i E. Lax, str. 923.
[2]) Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 142.
[3]) Ze zmianami, p. Biuletyn PKN 3/60, poz. 9.
[4]) Po wysuszeniu.
[5]) Do roztworu 5 g KJO_3 w 100 ml wody dodaje się 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Po dodaniu 1 kropli 0,1 n NaOH (KOH) powinno się pojawić różowe zabarwienie. Należy uwzględnić poprawkę na kwasowość użytej ilości wody.
[6]) 0,005% ClO_3^- i 0,02% Cl^-.

Otrzymywanie [1]

Do gorącego (70—80 °C) roztworu 200 g techn. $KJO_3 \cdot HJO_3$ w 1100 ml wody stopniowo dodaje się 30-proc. roztworu KOH techn. (65—70 ml) do odczynu zasadowego (lakmus). Roztwór sączy się i pozostawia na noc. Kryształy odsącza się i przemywa 40 ml wody.

Do ługu pokrystalicznego dodaje się 100 g $KJO_3 \cdot HJO_3$ i 30-proc. KOH do odczynu zasadowego, sączy i wydzielone kryształy odsącza (na drugi dzień). Ług pokrystaliczny odparowuje się do pojawienia się powierzchniowej warstewki kryształów i pozostawia do krystalizacji.

Z tych trzech operacji uzyskuje się ok. 240 g KJO_3, który przekrystalizuje się. W tym celu 150 g KJO_3 rozpuszcza się w 1 l gorącej wody (70—80 °C), sączy i chłodzi. Kryształy (ok. 75 g) odsącza się i przemywa 50 ml wody. Do ługu pokrystalicznego (oraz wód z przemywania) dodaje się 200—250 ml wody i resztę (90 g) surowego KJO_3. Po ogrzaniu roztwór sączy się. Po ochłodzeniu uzyskuje się jeszcze ok. 85 g KJO_3. Z ługu pokrystalicznego przez odparowanie (do początku krystalizacji) uzyskuje się dodatkowo 50 g KJO_3. Razem ok. 210 g KJO_3. Preparat ponownie przekrystalizowuje się, rozpuszczając najpierw 125—130 g soli w 900 ml wody. Po wydzieleniu się kryształów dodaje się do ługu pokrystalicznego 250 ml wody i resztę (ok. 80 g) soli. Po oddzieleniu wydzielonych kryształów ług pokrystaliczny odparowuje się do początku krystalizacji i chłodzi.

Uzyskane z 3 operacji kryształy łączy się i suszy na papierze pergaminowym w temp. 30—40 °C. Uzyskuje się 175 g KJO_3 cz. d. a. (54%).

Pozostały po ostatniej krystalizacji ług pokrystaliczny można wykorzystać do otrzymania HJO_3.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość KJO_3. 1,5 g preparatu wysuszonego w temp. 130 °C (p. próba 2) rozpuszcza się w 500 ml wody. Do 50 ml dodaje się 3 g KJ i 10 ml 5 n HCl i miareczkuje wydzielony J_2 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,003567 g KJO_3.

2. Wilgoć. 5 g sproszkowanego preparatu suszy się przez 1 godz w temp. 130 °C. Strata masy może wynieść maks. 5 mg.

3. Roztwór. Bada się jak KBr (str. 558).

4. Wolny kwas lub wolna zasada. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wygotowanej wody i miareczkuje 0,02 n NaOH lub HCl do pH równego 7,0. Powinno się zużyć maks. 0,25 ml 0,02 n NaOH lub HCl.

5. Chlorany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i 15 ml 0,25 m $AgNO_3$, silnie wstrząsa i sączy. Do przesączu dodaje się 10 ml formaldehydu, gotuje przez 2 min i chłodzi. Zmętnienie nie powinno być większe niż w próbie wykonanej z 35 ml roztworu zawierającego 0,1 mg Cl^- po dodaniu HNO_3, $AgNO_3$, formaliny i po zagotowaniu.

6. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 0,6 g $NH_2OH \cdot HCl$, gotuje do usunięcia J_2, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml, dodaje 0,5 ml 5 n HCl i 1 ml 1 n $BaCl_2$. Po upływie 15 min nie powinno być zmętnienia ani osadu.

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 183. Inna metoda p. otrzymywanie KJO_4, metoda 1 (str. 590).

7. Jodki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 1 g kw. cytrynowego i 0,5 ml $CHCl_3$ silnie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. $CHCl_3$ nie powinien zabarwić się na różowo lub fioletowo.

8. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i 5 ml 5 n H_2SO_4, przepuszcza SO_2 do rozpuszczenia się J_2, odparowuje do sucha na płytce grzejnej, dodaje 10 ml HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej; ogrzewając rozpuszcza się w 2 ml 5 n HCl i 18 ml wody i dzieli na 2 równe części. Z 10 ml postępuje się dalej jak przy badaniu KBr (str. 558).

9. Metale ciężkie. Do 10 ml roztworu z próby 8 dodaje się 35 ml wody i 5 ml 5 n NH_4OH i postępuje dalej jak z KBr (str. 558).

10. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

Potasowy jodan kwaśny

$KJO_3 \cdot HJO_3$

(Wodorojodan potasowy)

Kalium bijodicum — Кислый иодноватокислый калий, бииодат калия — Potassium biiodate, potassium hydrogen diiodate — Kalium bijodat, Kalium hydrogenjodat

C. cz. 389,91

Własności

Bezbarwna substancja krystaliczna, istniejąca w 3 odmianach (dwie odmiany jednoskośne i jedna rombowa), które można otrzymać w czasie jednej i tej samej krystalizacji. Sól ta rozpuszcza się w wodzie (1 cz. na 75 cz. wody w temp. 15 °C), nie rozpuszcza w alkoholu. Istnieje także sól $KJO_3 \cdot 2HJO_3$.

Wymagania techniczne wg GOST 8504-57

Gatunek	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $KJO_3 \cdot HJO_3$. min., %	100±0,2		99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,005	0,01
2) jodki (J)	0,001	0,001	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,005	0,005
4) chlorki i chlorany (Cl)	0,0025	0,005	0,005
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,0005	0,001
6) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,003

Otrzymywanie [1]

W kolbie zaopatrzonej w nasadkę rozpuszcza się 100 g techn. $KClO_3$ w 250—300 ml wody, ogrzewając kolbę na łaźni olejowej. Nasadka ma boczną

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 184.

rurkę, zatykaną korkiem i służącą do wprowadzania odczynników. Koniec nasadki łączy się z kolbą ssawkową z roztworem KOH. Przez boczną rurkę nasadki wprowadza się 3—4 ml HCl (1,12) oraz 5—6 g J_2. Jod rozpuszcza się z utworzeniem JCl. W miarę rozpuszczania się wprowadza się nowe porcje (5 g) jodu. Stopniowo zaczyna się reakcja $2KClO_3 + HCl + J_2 = KJO_3 \cdot HJO_3 + Cl_2 + KCl$, przy czym wydziela się dużo ciepła, tak że nie trzeba kolby ogrzewać. Część jodu sublimuje i dostaje się razem z Cl_2 do kolbki ssawkowej. Jod należy dodawać dość szybko, aby mieszanina pozostawała w stanie ciekłym. Gdy zaczną się wydzielać kryształy, mieszaninę podgrzewamy. Wprowadza się 115 g J_2 lub nieco więcej. Koniec reakcji poznaje się po tym, że nie znika zabarwienie. W tym przypadku dodaje się kilka kryształów $KClO_3$, a gdy roztwór będzie bezbarwny, wylewa się go do dużej porcelanowej parownicy. Po kilku godzinach odsącza się osad $KJO_3 \cdot HJO_3$ (ok. 200 g), który rozpuszcza się w 1 l gorącej (70—80 °C) wody. Roztwór sączy się i pozostawia na noc. Kryształy odsącza się, przemywa 100 ml wody i znowu przekrystalizowuje, tym razem z 800 ml wody. Suszy się w temp. 30—40 °C i przechowuje w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 80 g preparatu cz. d. a.

Ług pokrystaliczny przerabia się na KJO_3.

Potasowy jodek

KJ

Kalium jodatum — Иодистый калий, иодид калия — Potassium iodide — Kaliumjodid

C. cz. 166,01

Własności

Bezbarwne, regularne kryształy o gęstości 3,118 (20,3 °C), tt. 680 °C, tw. ok. 1420 °C. W suchym powietrzu trwałe, w wilgotnym nieco rozpływające się. Wystawione na działanie powietrza na dłuższy okres czasu żółkną ze względu na wydzielanie się wolnego jodu. Światło i wilgoć przyspieszają ten proces. Również roztwory KJ żółkną z biegiem czasu. KJ rozpuszcza [1) 2)] się także w metanolu (ok. 15 g w 100 g bezw. CH_3OH w temp. 0 °C), etanolu (1,4 g w 100 g bezw. C_2H_5OH w temp. 0 °C, więcej w 95-proc., szczególnie gorącym), acetonie (2,2 g w 100 g acetonu w temp. 0 °C), glicerynie (39,7 g w 100 g bezw. gliceryny w temperaturze ok. 16 °C) i innych rozpuszczalnikach org.

[1)] Rozpuszczalność KJ w wodzie p. Poradnik, str. 192.
[2)] Gęstość roztworów wodnych KJ p. Poradnik, str. 143.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80258[1])			GOST 4232-48[2])			Merck	Projekt nowelizacji PN		B.D.H.
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal. „neutral"	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość KJ min., %	99,5	99,5	98					99,5	99,5	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %										
1) wilgoć							0,1			0,5
2) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,005	0,02	
3) alkaliczność (K_2CO_3)	0,01	0,03	0,05	0,01	0,03	0,05	0,0035	0,03	0,05	0,2 ml N/1 %
4) siarczany(SO_4)	0,003	0,01	0,02	0,003	0,01	0,02	0,001	0,001	0,02	0,005
5) chlorki (Cl)	0,02	0,05	0,1	0,02	0,05	0,1	0,01[3])	0,01[3])	0,1[3])	0,025
6) jodany (JO_3)	$25 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,00025	$25 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$	0,0002
7) fosforany (PO_4)							0,002	0,002	—	
8) azot całkowity (N)	0,001	0,002	0,005	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,005	
9) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,001	0,002	0,0002	0,0005	0,001	0,0009	0,0005	0,001	0,001
10) żelazo (Fe)	0,0002	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,0003	0,0008	0,001	0,001
11) bar (Ba)	0,002	0,004	0,008	0,002	0,004	0,008	0,001	0,001	0,008	
12) wapń (Ca)	0,002	0,005	0,01	0,002	0,005					
13) magnez (Mg)	0,001	0,003	0,005	0,001	0,003	0,01 0,005	0,001 0,001	0,001 0,001	0,01 0,005	
14) sód (Na)							0,03[4])			0,2
15) arsen (As)								2·10^{-5} [5])	0,0005	0,000002[6])

Otrzymywanie

1) Z HJ i $KHCO_3$. Do stożkowej kolby[7]) o poj. 500 ml wlewa się 250 ml roztworu HJ, zawierającego 75 g HJ (otrzymanego przez syntezę z czystego J_2 i H_2), i przepuszcza silny strumień H_2. Małymi porcjami dodaje się 130 g $KHCO_3$, oczyszczonego przez krystalizację z wody w atmosferze CO_2, po czym roztwór ogrzewa się do początku wrzenia (w atmosferze H_2), szybko sączy przez lejek z dnem ze spiekanego szkła do drugiej kolby i ciemno zabarwioną (wolny J_2), lecz klarowną ciecz odparowuje na gorącej płytce elek-

[1]) Ze zmianami, p. Biuletyn PKN 9/56, poz. 30.
[2]) Ze zmianami z III. 1954 r.
[3]) Chlorki i bromki (Cl).
[4]) Oprócz tego: tiosiarczanów (S_2O_3) do 0,0025%, glinu (Al) do 0,002% i cyjanków (CN) do 0,0005%.
[5]) Oprócz tego: 0,002% Al i pH w granicach 6,5—8,0.
[6]) Oprócz tego: 0,05 ml N/1% wolnego kwasu i 0,0015% substancji reagujących z jodem (J).
[7]) J. J. Lingane i J. M. Kolthoff, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 163.

trycznej, aż otrzyma się wystarczającą ilość kryształów. Ciecz chłodzi się do temp. pokojowej, odsącza kryształy, a przesącz dalej stęża w celu otrzymania drugiej porcji kryształów. Razem otrzymuje się 174 g KJ (77%). Lekko żółtą sól suszy się i przechowuje w eksykatorze nad KOH.

Suchą sól w platynowej łódce umieszcza się w kwarcowej rurze w piecu elektrycznym. Powietrze wypiera się, przepuszczając silny strumień H_2. W ciągu 30 min podwyższa się temperaturę pieca do 700—725 °C i utrzymuje ją w ciągu 10 min. Stopioną sól chłodzi się do ok. 200 °C w strumieniu H_2, umieszcza w eksykatorze i w nim przechowuje.

Sól taka może być ważona na powietrzu bez specjalnych środków ostrożności, jeśli względna wilgotność powietrza jest mniejsza niż 70%. Roztwory tej soli w obojętnej wodzie są zupełnie obojętne i bezbarwne. Sól jest bardzo czysta.

2) Z jodku żelazawego i K_2CO_3. Do kolby o poj. 250 ml zawierającej [1] 7—8 g proszku Fe i 50 ml wody dodaje się pod wyciągiem porcjami 25 g J_2, często ciecz wstrząsając. Ciecz lekko ogrzewa się w celu przyspieszenia rozpuszczania się jodu i zlewa znad resztek żelaza. Do ogrzanej do wrzenia cieczy wlewa się roztwór 17 g techn. K_2CO_3 w 50 ml wody. Mieszaninę przelewa się do dużej parownicy i dalej ogrzewa. Gdy próbka przesączonej cieczy będzie bezbarwna i nie będzie zawierać Fe (w przeciwnym razie dodaje się jeszcze nieco K_2CO_3), ciecz sączy się, osad Fe_3O_4 przemywa, przesącz ogrzewa do silnego wrzenia, ponownie sączy, odparowuje do początku krystalizacji i powoli krystalizuje, umieszczając ciecz najpierw w ciepłym, a potem w zimnym miejscu. Kryształy KJ odsącza się i przemywa małą ilością wody oziębionej lodem. Wodę z przemywania dołącza się do ługu pokrystalicznego i odparowuje jak poprzednio. Uzyskuje się 25—30 g KJ o czystości odczynnika chemicznego.

3) Z J_2 i KOH. Techniczny jod [1], przemyty 3—4 razy wodą, rozpuszcza się w 30-proc. roztworze techn. KOH. Utworzony w tej reakcji

$$3\,J_2 + 6\,KOH = KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2O$$

jodan redukuje się siarkowodorem. Następnie dodaje się H_2SO_4 do odczynu kwaśnego (papierek Kongo), ogrzewa na łaźni wodnej w celu usunięcia nadmiaru H_2S i dodaje zawiesinę $BaCO_3$ w celu związania SO_4^{2-}. Osad odsącza się i przemywa wodą. Przesącz razem z wodami z przemywania można stosować jako roztwór KJ albo odparować do początku krystalizacji i otrzymać KJ o czystości odczynnika.

4) Z KOH, H_2O_2 i jodu. Do oziębionego [1] do temp. 8—10 °C roztworu 40 g techn. KOH w 160 ml wody powoli (w ciągu 10—15 min), chłodząc i mieszając, dodaje się 46 ml 30-proc. H_2O_2. Roztwór ten wlewa się powoli (20—30 min) do roztworu 100 g techn. J_2 i 125 g KJ w 150 ml wody w temperaturze nie przekraczającej 20 °C. Do otrzymanego roztworu dodaje się 100 g J_2 i taką samą jak na początku ilość zasadowego roztworu H_2O_2. Jod i roztwór H_2O_2 dodaje się jeszcze 3 razy, po czym dodaje się jeszcze piątą porcję jodu i roztwór H_2O_2, przyrządzony z 72 ml 30-proc. H_2O_2 i 240 ml 25-proc. KOH, do zniknięcia jodu, co poznaje się po ostrej zmianie barwy roztworu (z czerwonej w żółtą). Do roztworu zawierającego ok. 550 g KJ i ok. 3 g KOH w 1 l roztworu, lecz nie zawierającego KJO_3, dodaje się 10 g węgla

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 181.

aktywowanego, sączy i usuwa SO_4^{2-} przez dodanie równoważnej ilości $Ba(OH)_2$ lub $BaCO_3$. Roztwór sączy się, odparowuje, chłodzi, odsącza wydzielone kryształy i uwalnia od resztek ługu, przemywając 100 ml nasyconego roztworu KJ. Gdy wykorzysta się jeszcze ług pokrystaliczny, można uzyskać wydajność do 97% w przeliczeniu na J_2.

5) Regeneracja [1] KJ z resztek laboratoryjnych. W pracowni analitycznej gromadzi się z biegiem czasu osad Cu_2J_2 (z oznaczeń jodometrycznych miedzi). Osad ten łatwo jest przerobić na KJ. 800—1000 g Cu_2J_2 ogrzewa się i miesza w dużej zlewce lub parownicy porcelanowej z 20-proc. roztworem KOH (techn.), biorąc go o 5—7% mniej, niż to odpowiada równaniu $Cu_2J_2 + 2\,KOH = Cu_2O + 2\,KJ = H_2O$.

Ciecz gotuje się przez 10 min, przy czym roztwór powinien być jeszcze lekko zasadowy (próba z kroplą cieczy i kroplą 1-proc. tymoloftaleiny na bibule). Ciecz sączy się, przesącz odparowuje do obj. 1 l i w temp. 60—70 °C dodaje do niego roztarty jod, aż ciecz będzie mieć barwę słabo brunatną. Nie przestając ogrzewać, wprowadza się gazowy H_2S. Na drugi dzień sączy się, osad CuS i S przemywa wodą i przesącz ogrzewa w celu usunięcia H_2S. Ciecz gotuje się przez 10—15 min z 1—2 g węgla aktywowanego i sączy. Przesącz odparowuje się, dodaje bardzo mało J_2 do pojawienia się brunatnego zabarwienia, które usuwa się kilku kroplami roztworu $Na_2S_2O_3$, dalej odparowuje do wydzielenia się dość dużej ilości soli i pozostawia na kilka dni. Wydzielone kryształy odsącza się. Z ługu pokrystalicznego można otrzymać jeszcze dużą ilość kryształów.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość KJ. 0,5 g wysuszonego KJ (p. próba 2) rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 20 ml 5 n HCl, 5 ml 1,5 m KCN i miareczkuje 0,05 m KJO_3 do przejścia barwy roztworu z ciemnobrunatnej w jasnobrunatną, dodaje 5 ml roztworu skrobi i dalej miareczkuje do zniknięcia niebieskiego zabarwienia. 1 ml 0,05 m $KJO_3 = 0{,}016601$ g KJ.

2. Wilgoć. 5 g sproszkowanego KJ suszy się przez 1 godz w temp. 120 °C. Ubytek masy może wynosić maks. 25 mg.

3. Roztwór. Bada się jak KBr (str. 558).

4. Wolny kwas lub wolna zasada. Rozpuszcza się 10 KJ w 100 ml wygotowanej wody i miareczkuje 0,02 n NaOH lub HCl do pH równego 7,0. Powinno się zużyć maks. 0,25 ml 0,02 n NaOH lub 1,0 ml 0,02 n HCl.

5. Chlorki i bromki. 0,4 g KJ rozpuszcza się w 5 ml 5 n NH_4OH, dodaje 30 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 5 ml wody, wstrząsa, sączy i do przesączu dodaje 10 ml 5 n HNO_3. Zmętnienie nie powinno być większe niż w 50 ml wody zawierającej 0,1 mg Cl^- po dodaniu 1 ml HNO_3 i 1 ml $AgNO_3$.

6. Jodany. Rozpuszcza się 1 g KJ w 20 ml wody i dodaje 1 g kw cytrynowego i 1 ml roztworu skrobi. Nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

7. Siarczany. 2 g KJ rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje po 1 ml 5 n HCl i 1 n $BaCl_2$. Po 1 godz nie powinno być zmętnienia ani osadu.

8. Żelazo. 3 g KJ i 5 ml H_2SO_4 odparowuje się do sucha w kwarcowej parownicy i praży; osad po dodaniu 5 ml HCl odparowuje się do sucha na łaźni wodnej i ogrzewając rozpuszcza w 27 ml wody i 3 ml 5 n HCl. 20 ml tego roztworu służy do próby 9, a 10 ml bada się dalej jak KBr (str. 558).

9. Metale ciężkie. Próbę wykonuje się jak z KBr (str. 558).

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 182.

10. Substancje reagujące z J_2. 1 g KJ rozpuszcza się w 20 ml świeżo przegotowanej i ochłodzonej wody i dodaje 2 ml 5 n H_2SO_4, 1 ml roztworu skrobi i 0,05 ml 0,002 n J_2. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać co najmniej przez 30 sek.

11. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

12. Arsen. 10 g KJ rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 12 ml HCl zawierającego $SnCl_2$ (str. 261) i oznacza As (str. 244). Plama powinna odpowiadać maks. 0,002 mg As.

Potasowy nadchloran

$KClO_4$

Kalium perchloricum (hyperchloricum) — Хлорнокислый калий, перхлорат калия — Potassium perchlorate — Kaliumperchlorat

C. cz. 138,55

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 2,527 (18 °C), przechodzące w temp. 299,5 °C w odmianę regularną (o mniejszej gęstości). Powyżej temp. 400 °C zaczynają się rozkładać. Rozpuszczają się w wodzie [1)2)], lecz nie są rozp. w alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY ИРЕА[3)] Cz. d. a.	B.D.H. Cz.	E. Merck zur Anal.	WWT (1962) Cz. d. a.	WWT (1962) Cz.
Zawartość $KClO_4$ min., %	99	98		99,5	98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje merozp. w H_2O	0,01		0,005	0,005	0,01
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,0025	0,0025	0,05
4) azot całkowity (N)	0,005		0,0005		
5) chlorany (ClO_3)		0,1	0,01[4)]	0,010[4)]	0,015[4)]
6) wolny kwas ($HClO_3$)			0,05	0,05	0,1
7) wolna zasada (KOH)			0,11	0,11	0,16
8) metale ciężkie (Pb)	0,004		0,0005	0,0005	0,001
9) żelazo (Fe)	0,001		0,0005	0,0005	0,001
10) wapń (Ca)	0,01		0,005	0,005	0,08
11) sód (Na)	wg przep.[5)]	0,05	0,02		

Otrzymywanie [3)]

1) Z $KClO_3$. W szamotowym tyglu umieszcza się 50—80 g $KClO_3$ (cz.) i ogrzewa, najpierw lekko (do temperatury ok. 100 °C), a następnie do stopienia się (ok. 360 °C). Gdy ciecz zbytnio burzy się, zmniejsza się płomień

[1)] Rozpuszczalność $KClO_4$ w wodzie p. Poradnik, str. 192.
[2)] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 143.
[3)] Kariakin i Angiełow, str. 210.
[4)] Chlorki i chlorany (Cl).
[5)] Płomień palnika nie powinien zabarwić się na żółto po wprowadzeniu do niego na druciku platynowym kropli 5-proc. roztworu $KClO_4$.

palnika. Po upływie ok. 30 min masa gęstnieje i pokrywa się skorupką. Gdy ustanie wydzielanie się O_2, przerywa się ogrzewanie i chłodzi. Pozostałość w tyglu rozciera się na proszek, rozpuszcza w wodzie (150 g w 450 ml) i sączy na gorąco. Przesącz szybko chłodzi się, wydzielone kryształy odsącza i 2 razy przemywa zimną wodą, po czym bada, czy preparat nie zawiera chlorków. Jeśli je zawiera, przekrystalizowuje się sól jeszcze raz. Suszy się w temp. 80 °C. Uzyskuje się 25—30 g soli o czystości odczynnika.

U w a g a. *Nie należy ogrzewać $KClO_3$ powyżej temp. 520 °C, gdyż może nastąpić wybuch.*

2) Z techn. $NaClO_4$. 100 g techn. $NaClO_4$ rozpuszcza się w 80 ml wody, sączy i do przesączu dodaje roztwór 54 g KCl (cz.) w 170 ml wody. Temperatura cieczy podwyższa się do 40 °C wskutek reakcji egzotermicznej. Ciecz chłodzi się do temp. 15 °C i odsącza kryształy $KClO_4$, zawierające do 1% Cl^-. Kryształy przemywa się w zlewce wodą przez dekantację do usunięcia Cl^- (bada się wodę z przemywania, dodając HNO_3 i $AgNO_3$). Kryształy odsącza się i suszy w temp. 80 °C. Uzyskuje się 90 g $KClO_4$.

3) Z techn. $KClO_4$. 60 g techn. $KClO_4$ rozpuszcza się w 400 ml wrzącej wody, sączy na gorąco, odparowuje przesącz do początku krystalizacji i chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa małą ilością wody ochłodzonej lodem i suszy w temp. 80 °C. Uzyskuje się 45—48 g $KClO_4$.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $KClO_4$. 1 g preparatu i 5 g $NaNO_2$ (sproszkowane) miesza się w niklowym tyglu i topi, utrzymując w stanie ciekłym przez ok. 30 min w możliwie niskiej temperaturze; chłodzi się, rozpuszcza w wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Ogrzewa się 100 ml tego roztworu z 20 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 20 ml 9-proc. HNO_3 na łaźni wodnej, do zaniku czerwonych dymów. Dodaje się 5 ml nasyconego na zimno roztworu $NH_4Fe(SO_4)_2$ i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,013855 g $KClO_4$.

2. Substancja nierozp. Bada się jak KCl, biorąc 20 g preparatu i 300 ml wody.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. 1 g preparatu rozpuszcza się, ogrzewając z 50 ml wygotowanej wody, dodaje kroplę oranżu metylowego i miareczkuje 0,1 n HCl lub KOH do zmiany barwy. Powinno się zużyć maks. 0,2 ml 0,1 n HCl lub 0,05 ml 0,1 n KOH.

4. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody (roztwór R). Do 20 ml roztworu R dodaje się po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

5. Chlorki i chlorany. Do 25 ml roztworu R (p. próba 4) dodaje się 1 ml świeżo przyrządzonego 10-proc. $FeSO_4$, a po 5 min — 3 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie tak samo wykonanej z 25 ml roztworu zawierającego $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

6. Siarczany. 4 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 40 ml wody, chłodzi do temp. 15°C, rozcieńcza do 50 ml i sączy. Do 25 ml przesączu dodaje się 0,3 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Po 1 godz zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

7. Azot całkowity. 2 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 140 ml wody, dodaje 1 g stopu Devardy i 10 ml NaOH (1,3; wolny od N) i postępuje dalej jak w przypadku KCl (str. 564), biorąc do próby kontrolnej $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ g NO_3^- (zamiast $8{,}8 \cdot 10^{-5}$).

8. Metale ciężkie. 0,5 g preparatu ogrzewa się do zaniku wydzielania się gazu ze stopu, chłodzi, rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 15 ml wody, zobojętnia, dodaje

0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $3 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} (jak ze stopem).

9. Żelazo. 2 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 30 ml wody i 2 ml 9-proc. HNO_3, chłodzi, rozcieńcza do 40 ml i sączy. Do 20 ml dodaje się 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+} (po dodaniu 1 ml HNO_3 i 2 ml NH_4SCN).

10. Wapń. 2 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 20 ml wody, chłodzi i sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, ogrzewa do wrzenia, szybko chłodzi do temperatury ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

11. Sód. 1 g sproszkowanego preparatu bada się jak KNO_3 (str. 553), zaczynając od wyrazów „4 razy rozciera z". Dla porównania przyrządza się roztwór jak na str. 553 z tym, że nie trzeba brać $HClO_4$.

Potasowy nadjodan

KJO_4

(Metanadjodan potasowy)

Kalium perjodicum — Иодноκислый калий, периодат калия — Potassium periodate — Kaliumperjodat (Kaliummetaperjodat)

C. cz. 230,00

Własności

Biały, krystaliczny (tetragonalny) proszek o gęstości 3,618 (15 °C) i tt. 582 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 0,169 g KJO_4 w temp. 0,2 °C, 0,510 g — w temp. 25 °C, 1,44 g — w temp. 50 °C i 6,83 g — w temp. 97 °C. Nie rozpuszcza się w alkoholu. Silny utleniacz.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY MXП 3305-54[1]		B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość KJO_4 min., %	98	97	99,5
pH 5-proc. roztworu			5,0—5,4
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) wilgoć			0,1
2) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,04	
3) alkaliczność	wg przepisu[2]		
4) kwasowość	wg przepisu[3]		
5) jodan potasowy (KJO_3)	1,5	1,5	
6) chlorki, chlorany, bromki (Cl)			0,01
7) jodki (J)	0,005	0,01	0,001
8) siarczany (SO_4)	0,05	0,2	0,01
9) metale ciężkie (Pb)	0,003	0,005	
10) żelazo (Fe)	0,003	0,005	
11) mangan (Mn)	0,000	0,00	0,0003

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 185.

[2]) 0,02 g KJO_4 rozpuszcza się w 10—15 ml wody i dodaje 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Roztwór nie powinien zabarwić się na różowo.

[3]) 0,02 g KJO_4 rozpuszcza się w 10—15 ml wody i dodaje 2 krople 0,2-proc. oranżu metylowego. Roztwór nie powinien zabarwić się na czerwono.

Otrzymywanie

1) 135 g $KClO_3$ rozpuszcza się [1] w 500 ml wody o temp. 45 °C. Dodaje się 2 ml stęż. HNO_3, 100 g J_2 i ogrzewa do rozpoczęcia się reakcji (ok. 50 °C). Gdyby reakcja przebiegała zbyt gwałtownie, kolbę z cieczą chłodzi się zimną wodą. Reakcja przebiega w ciągu 10—15 min (znika J_2). Do otrzymanego roztworu KJO_3 dodaje się 195 KOH (100-proc., należy więc znać jego czystość) i 100—200 ml wody, jeśli zachodzi potrzeba. Ciecz ogrzewa się do wrzenia i wprowadza Cl_2 rurką o wewnętrznej średnicy co najmniej 1 cm. Rurka ta służy równocześnie za ręczne mieszadło, którym ciecz energicznie miesza się. Po upływie 10—15 min ciecz nie absorbuje już Cl_2. Ponieważ roztwór w obecności KOH zawiera $K_4J_2O_9$ zamiast KJO_4, zobojętnia się go kwasem. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, przemywa kilka razy zimną wodą i suszy w temp. 110 °C Uzyskuje się ok. 180 g preparatu (98—99%) o zawartości 99,5% KJO_4. Z ługu pokrystalicznego po dodaniu KNO_3 można jeszcze otrzymać pewną ilość kryształów KJO_4, lecz zanieczyszczonych.

2) 65 g KJO_3 rozpuszcza się [2], ogrzewając w 200 ml roztworu KOH (1,3). Roztwór ogrzewa się do wrzenia i mieszając dodaje do niego małymi porcjami 100 g $K_2S_2O_8$. Ciecz ogrzewa się jeszcze przez 5—10 min do wrzenia i chłodzi do temp. pokojowej. Wydzielają się kryształy K_2SO_4. Ciecz zlewa się, osad przemywa małą ilością wody, którą dołącza się do zasadniczego roztworu (zawierającego $K_4J_2O_9$). Roztwór zobojętnia się H_2SO_4 (wobec oranżu metylowego) i odsączony osad KJO_4 przemywa zimną wodą tak, aby wody z przemywania, zakwaszone HNO_3, tylko słabo mętniały po dodaniu $BaCl_2$ lub $AgNO_3$.

Kryształy KJO_4 suszy się w temp. 100—105 °C. Uzyskuje się 55—60 g preparatu o zawartości 99,7% KJO_4. KJO_4 można przekrystalizować. W tym celu KJO_4 rozpuszcza się w gorącej wodzie i szybko chłodzi, stale przy tym mieszając. Kryształy odsącza się i suszy w temp. 100—105 °C.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość KJO_4. 0,5 g KJO_4 rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 3 g $NaHCO_3$, 3 g KJ i miareczkuje wydzielony J_2 1 n Na_3AsO_3. 1 ml 1 n Na_3AsO_3 = = 0,01150 g KJO_4.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 10 g KJO_4 w gorącej wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Wilgoć. Suszy się 5 g KJO_4 w temp. 110 ° przez 1 godz. Strata masy nie może przekraczać 5 mg.

4. Chlorany, chlorki i bromki. Rozpuszcza się 1 g KJO_4 w 50 ml wody i 2 ml stęż. HNO_3. Do zimnego roztworu dodaje się 0,1 g $NaNO_2$ i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$ i pozostawia na 5 min. Opalescencja nie może być większa od powstającej po dodaniu 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$ do 50 ml wody zawierającej 0,1 mg Cl^-.

5. Jodki. 1 g KJO_4 rozpuszcza się w 40 ml wody i 10 ml 5 n H_2SO_4, silnie wstrząsa z 0,5 ml $CHCl_3$ i pozostawia do rozwarstwienia się. Chloroform nie powinien barwić się ani na różowo, ani na fioletowo.

6. Siarczany. Do 3 g KJO_4 dodaje się 22 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha w kwarcowej parownicy. Pozostałość praży się na gorącej płytce grzejnej dopóty, dopóki masa nie będzie biała lub prawie biała. Odparowywanie powtarza się jeszcze 2 razy, dodając po 5 ml HCl, pozostałość rozpuszcza w 10 ml wody i 1 ml 1 n

[1] H. H. Willard, p. Inorganic Syntheses, t. 1, str. 168.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 186.

HCl, dodaje 0,2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 24 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

7. *Mangan.* Gotuje się 1 g KJO_4 z 25 ml wody i 10 ml stęż. H_2SO_4, po czym pozostawia na 5 min. Nie powinno być różowego zabarwienia.

Potasowy nadmanganian

$KMnO_4$

Kalium hypermanganicum (permanganicum) — Марганцовокислый калий, перманганат калия — Potassium permanganate, chameleon mineral — Kaliumpermanganat

C. cz. 158,04

Własności

Ciemnoczerwone, prawie czarne, rombowe kryształy o gęstości 2,70, trwałe na powietrzu. Ogrzane rozkładają się w temperaturze ok. 240 °C z wydzieleniem O_2. Rozpuszczone w wodzie [1] tworzą roztwory fioletowe lub czerwone (w dużym rozcieńczeniu). Rozpuszczają się także w metanolu i acetonie. Alkohol etylowy redukuje je. $KMnO_4$ jest silnym utleniaczem, stosowanym w środowisku zasadowym

$$MnO_4^- + 3e + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$$

lub w kwaśnym (najczęściej stosowanym)

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Gęstość roztworów wodnych (d^{15}) w zależności od stężenia (w % wag.) jest następująca:

% wag.	d^{15}	% wag.	d^{15}	% wag.	d^{15}
1	1,0060	3	1,0200	5	1,0342
2	1,0130	4	1,0271	6	1,0414

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80262[2]			B.D.H.	Merck
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $KMnO_4$ min., %	99,5	99,5	98	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) chlorki i chlorany (Cl)	0,002	0,005	0,01	0,01	0,003
2) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,04	0,01	0,002[3]
3) arsen (As)	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,0001
4) azot (N)	0,002	0,005	0,01	0,08[4]	0,003
5) substancje nierozp. (bez MnO_2)	0,005	0,01	0,03	0,1	
6) MnO_2	0,1	0,2	1,0		

[1] Rozpuszczalność w H_2O, p. Poradnik, str. 192.

[2] Identyczne są wymagania wg GOST 4527-48 (ze zmianami z 31. V. 1950 r.) z tym, że w gatunku cz. powinno być co najmniej 99% $KMnO_4$.

[3] Preparat „bez siarczanów" zawiera poniżej 0,0005% SO_4^{2-}.

[4] Jako azotany (NO_3).

Oczyszczanie [1]

250 g $KMnO_4$ rozpuszcza się w 800 ml gorącej wody (80 °C). Roztwór sączy się przez lejek z płytką z porowatego szkła i chłodzi, stale przy tym mieszając. Wydzielone kryształy odsącza się, stosując lejek z płytką z porowatego szkła, przemywa małą ilości wody i suszy w temp. 80—100 °C. Otrzymany preparat jest zwykle o czystości cz. d. a. W ługu pokrystalicznym można rozpuścić nową porcję $KMnO_4$. Wydajność wynosi 80—87%.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $KMnO_4$. 0,1 g $KMnO_4$ rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 3 g KJ i 10 ml 5 n H_2SO_4. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}003161$ g $KMnO_4$.

2. Substancje nierozp. 10 g $KMnO_4$ rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy przez azbest w tyglu Goocha, przemywa wodą, suszy i waży. Osadu może być najwyżej 10 mg.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g $KMnO_4$ w 35 ml wody. Roztwór ten wlewa się powoli do mieszaniny składającej się z 10 ml 6-proc. H_2O_2 i 7 ml 5 n HNO_3. Następnie dodaje się 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie może być większa niż w 50 ml wody zawierającej 0,1 mg Cl^-, do której dodano 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g $KMnO_4$ w 35 ml wody, wlewa do 10 ml 6-proc. H_2O_2 i 7 ml 5 n HCl, dodaje 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Azotany. 0,1 g $KMnO_4$ rozpuszcza się w 10 ml 5 n H_2SO_4, ogrzewa do temp. 60 °C i małymi porcjami dodaje 0,2 g $H_2C_2O_4$ do odbarwienia się roztworu. Roztwór chłodzi się, dodaje 4 ml roztworu indyga (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4, po czym ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

6. Arsen. Do 2 g $KMnO_4$ dodaje się ochłodzoną mieszaninę 22 ml stęż. HCl i 20 ml wody. Gdy ustanie reakcja, ogrzewa się w celu usunięcia Cl_2. Chłodzi się, usuwa resztki Cl_2, dodając kilka kropli roztworu $SnCl_2$, dodaje 20 ml wody i oznacza As (p. Cynk, str. 244). Plama może odpowiadać najwyżej 0,004 mg As.

Potasowy nadsiarczan

$K_2S_2O_8$

(Nadtlenodwusiarczan potasowy)

Kalium persulfuricum — Надсернокислый калий, персульфат калия — Potassium persulfate (persulphate) — Kaliumpersulfat, Kaliumperoxydisulfat

C. cz. 270,33

Własności

Bezbarwne, trójskośne kryształy o gęstości 2,477. W stanie całkowicie suchym są trwałe. W wilgotnym powietrzu rozkładają się. Rozkładają się

[1]) Otrzymywanie $KMnO_4$ w większych ilościach celowe jest tylko na skalę fabryczną.

także po ogrzaniu (> 100 °C) z wydzieleniem O_2. W wodzie rozp. [1]: roztwór nasycony w temp. 0 °C jest 1,62-proc., w temp. 10 °C — 2,60-proc., w temp. 20 °C — 4,49-proc., w temp. 30 °C — 7,19-proc. i w temp. 40 °C — 9,89-proc. Roztwory wodne są nietrwałe i $K_2S_2O_8$ rozkłada się na $KHSO_4$ i O_2, szczególnie po ogrzaniu. $K_2S_2O_8$ nie rozpuszcza się w alkoholu. Jest bardzo silnym utleniaczem.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/N-833[2]		GOST 4146-48		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $K_2S_2O_8$ min., %	99,5	98,0	99,5	98	98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		
2) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005
3) azot ogólny (N)	0,005	0,02	0,005[3]	0,02	0,001[4]	[5]
4) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004
5) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,0005	0,001	0,001	0,001
6) mangan (Mn)	0,0002	0,0006	0,0004	0,0006	0,0002	0,0002
7) arsen (As)					0,0001	

Otrzymywanie [6]

1) 600 g $(NH_4)_2S_2O_8$ (cz.) rozpuszcza się w 1 l ciepłej wody i sączy. Oddzielnie rozpuszcza się 750 g techn. KCl w 2 l wody, dodaje 20 ml 50-proc. KOH, ogrzewa do wrzenia i sączy do naczynia zawierającego $(NH_4)_2S_2O_8$, do którego dodaje się 60 ml 50-proc. KOH. Następnego dnia wydzielone kryształy przemywa się przez dekantację zimną wodą do usunięcia chlorków. Uzyskany produkt (ok. 700 g) przekrystalizowuje się. Ze względu na możliwość rozkładu nie należy ogrzewać do wyższych temperatur i roztwór trzeba szybko chłodzić. Uzyskane kryształy rozpuszcza się w 3,5 l wody o temperaturze najwyżej 65 °C sączy i szybko chłodzi. Uzyskuje się 300 g preparatu cz. (42%).

2) 100 g 95—98-proc. $(NH_4)_2S_2O_8$ rozpuszcza się w 200 ml wody, dodaje 70 ml 50-proc. KOH (cz.) i ogrzewa pod wyciągiem przez 30—40 min do temp. 50 °C w celu usunięcia NH_3

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2\,KOH = K_2S_2O_8 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Roztwór chłodzi się, kryształy odsącza, przemywa zimną wodą i suszy w temp. 50 °C. Uzyskuje się ok. 90 g preparatu cz. (ok. 75%).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $K_2S_2O_8$. Rozpuszcza się 1 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ i 6 g KJ w mieszaninie złożonej z 50 ml wody i 50 ml 5 n H_2SO_4. Do połowy tego roztworu dodaje się 0,5 g sproszkowanego $K_2S_2O_8$, zatkaną kolbkę pozostawia na 30 min i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. Druga połowa służy

[1] Gmelin, Nr systematyczny **22** (K), str. 760.

[2] Norma WWT/POCh/Tow/2/62 wprowadza następujące zmiany w gatunku cz. d. a.: zawartość $K_2S_2O_8$ może wynosić min. 99,0%, Pb — do 0,0005% i N — do 0,002%; w gatunku cz. zawartość Fe może dochodzić do 0,002%.

[3] Preparat „cz. d. a. bez azotu" zawiera najwyżej 0,002% N.

[4] Jako (NH_4^+).

[5] Preparat „bez azotu" zawiera najwyżej 0,001% N.

[6] Kariakin i Angiełow, str. 189.

do wykonania kontrolnego miareczkowania w celu wprowadzenia odpowiedniej poprawki. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,01352 g $K_2S_2O_8$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 25 g $K_2S_2O_8$ w gorącej wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. 2 g $K_2S_2O_8$ rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 0,2 ml 0,25 m $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

4. Żelazo. 2 g $K_2S_2O_8$ odparowuje się z 10 ml 5 n HCl do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się, ogrzewając z 2 ml 5 n HCl i 18 ml wody. 10 ml tego roztworu przeznacza się do próby 5, a do reszty dodaje się 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej jak w przypadku badania KH_2PO_4 (str. 577).

5. Metale ciężkie. Do pozostałych 10 ml roztworu (p. próba 4) dodaje się 30 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH, postępując dalej jak przy badaniu $KBrO_3$ (str. 560).

6. Mangan. Rozpuszcza się 2 g $K_2S_2O_8$ w ogrzanej do temperatury 90 °C mieszaninie, złożonej z 10 ml 5 n H_2SO_4, 10 ml 5 n NH_4OH, 3 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Roztwór utrzymuje się w temp. 90 °C przez minutę i chłodzi. Nie powinno być różowego zabarwienia.

7. Amon. Rozpuszcza się 1 g $K_2S_2O_8$ w 50 ml wody i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w 50 ml wody, zawierającej 0,01 mg NH_4^+, po dodaniu 2 ml odczynnika Nesslera.

8. Arsen. Miesza się 5 g $K_2S_2O_8$ z 15 ml stęż. HCl i ogrzewa do łagodnego wrzenia w celu usunięcia Cl_2, rozcieńcza 50 ml wody, dodaje kilka kropli 33-proc. roztworu $SnCl_2$ (p. str. 261) i oznacza As (p. Cynk). Otrzymana plama powinna odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

Potasowy octan

CH_3COOK

Kalium aceticum — Уксуснокислый калий, ацетат калия — Potassium acetate — Kaliumacetat

C. cz. 98,136

Własności

Bezbarwny, krystaliczny, silnie higroskopijny proszek lub kryształy o gęstości 1,568 (25 °C) i tt. 297 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 216,5 g CH_3COOK w temp. 0,1 °C i 406,5 g w temp. 96 °C. Rozpuszcza się w alkoholu etylowym (nasycony w temp. 25 °C roztwór w 96,1-proc. alkoholu jest 22,9-proc.), a jeszcze lepiej w alkoholu metylowym.

Gęstość roztworów wodnych [1] w zależności od stężenia podano poniżej

%	d^{18}	%	d^{18}	%	d^{18}	%	d^{18}
1	1,0038	12	1,0599	24	1,1241	40	1,2162
2	1,0089	14	1,0703	26	1,1353	45	1,2460
4	1,0191	16	1,0808	28	1,1466	50	1,2761
6	1,0293	18	1,0914	30	1,1579	55	1,3065
8	1,0395	20	1,1022	35	1,1868	60	1,3372
10	1,0497	22	1,1131				

[1]) Gmelin, Nr systematyczny 22 (K), Lieferung (zeszyt) 1, str. 924.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-54/C-80062[1]) Cz. d. a.	PN-54/C-80062[1]) Cz.	B.D.H. (Cz.)	Baker An. reag.	Rosin
Zawartość CH_3COOK min., %[2])	99	99	99	99,0	99,4—100,3
pH 5-proc. roztworu				7,2—9,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005	0,005
2) kwasowość (CH_3COOH)	0,12	0,24			0,10
3) zasadowość (K_2CO_3)	0,05	0,1			wg przep.
4) chlorki (Cl)	0,002	0,003	0,05	0,001	0,002
5) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,05	0,002	0,003
6) fosforany (PO_4)	0,005	0,02		0,001	0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0005
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0005
9) wapń (Ca)	0,002	0,005		0,010[3])	0,010[3])
10) magnez (Mg)	0,001	0,002			
11) arsen (As)					0,0003
12) sód (Na)				0,02	0,02
13) wilgoć	8	15			
14) substancje redukujące $KMnO_4$	wg przep.[4])				wg przep.

Otrzymywanie

Najlepiej jest czysty CH_3COOH zobojętnić czystym KOH i otrzymany roztwór odparować do sucha. W celu otrzymania[5]) bezwodnej soli ogrzewa się ją przez kilka dni do temp. 180 °C.

Starsze metody polegają na zobojętnianiu CH_3COOH za pomocą K_2CO_3 lub na podwójnej wymianie $Pb(CH_3COO)_2$ z K_2CO_3 lub K_2SO_4.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość KCH_3COO. P. oznaczanie zawartości $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (str. 551). 1 ml 0,1 n $H_2SO_4 = 0{,}009814$ g CH_3COOK.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 20 g preparatu w 150 ml wody i ogrzewa przez 30 min na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

3. Wolny kwas, wolna zasada. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 60 ml wody i dodaje 0,2 ml fenoloftaleiny. Do zmiany barwy powinno wystarczyć najwyżej 0,85 ml 0,1 n NaOH lub 0,10 ml 0,1 n HCl.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

5. Fosforany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 4 ml 25-proc. H_2SO_4, po 1 ml odczynników na PO_4^{3-} (str. 397) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto 0,02 mg PO_4^{3-}.

---

[1]) Podobne są wymagania wg GOST 5820-51 (z uzupełnieniami z IV. 1954 r.) z tym, że zawartość CH_3COOK powinna wynosić co najmniej 92 względnie 85% (w preparacie nie podsuszanym). Resztę stanowi wilgoć.

[2]) W wysuszonym preparacie.

[3]) I substancje strącalne amoniakiem.

[4]) 5 g CH_3COOK rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 20 ml H_2SO_4 (1,11) i 0,5 ml (gatunek cz. d. a.) lub 1,0 ml (gatunek cz.) 0,1n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno utrzymać się przez 10 min. Należy wykonać ślepą próbę z użytymi odczynnikami.

[5]) A. W. Davidson i W. H. McAllister: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 509 (1930).

6. *Siarczany.* Rozpuszcza się 3 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 3 ml 1 n HCl i 2 ml 1-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w kontrolnej próbie, do której wzięto 0,1 mg SO_4^{2-}.

7. *Arsen.* Do próby bierze się 1 g preparatu. Barwna plamka na bibule bromortęciowej powinna odpowiadać najwyżej $3 \cdot 10^{-6}$ g As (p. str. 244).

8. *Wapń, magnez i substancje strącalne amoniakiem.* Rozpuszcza się 10 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, 2 ml 1 m $(NH_4)_2HPO_4$ i 15 ml stęż. NH_4OH i pozostawia na noc. Jeśli jest osad, sączy się, przemywa 2,5-proc. NH_4OH i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

9. *Metale ciężkie.* Rozpuszcza się 5 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. HCl i rozcieńcza do 25 ml. Do 5 ml roztworu dodaje się 0,015 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Do pozostałych 20 ml dodaje się wody do 40 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

10. *Żelazo.* Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 3 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której wzięto 0,01 mg Fe^{3+}.

11. *Sód.* Praży się 1 g preparatu do zwęglenia się. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml gorącej wody, zobojętnia kwasem HCl i sączy. Po wprowadzeniu kropli przesączu na druciku platynowym do bezbarwnego płomienia nie może pojawić się żółte zabarwienie.

12. *Substancje redukujące $KMnO_4$.* Rozpuszcza się 5 g preparatu w 40 ml wody, dodaje 10 ml 10-proc. H_2SO_4 i 0,2 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie w ciągu 1 godz.

Potasowy piroantymonian kwaśny

$K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$[1])

(Sześcio-hydroksoantymonian potasowy)

Kalium stibicum — Пиросурьмянокислый калий, пироантимонат калия — Potassium pyroantimonate (antimonate) — Saures Kaliumpyroantimonat, Kaliumhydrogenpyroantimonat, Kaliumhexahydroxoantimonat (V)

C. cz. 507,78

Własności

Białe granulki lub krystaliczny proszek, stosunkowo mało rozp. w zimnej wodzie (2,8 g w 100 g H_2O w temp. 20 °C), lepiej w gorącej, nierozp. w alkoholu. Zawartość wody zależy od sposobu suszenia.

Wymagania techniczne

Według projektu nowelizacji normy PN-54/C-80067 preparat cz. d. a. powinien odpowiadać 2 wymaganiom:

1. Odczyn roztworu wodnego. 1,5 g preparatu rozpuszcza się w 150 ml gorącej wody, ogrzewa do wrzenia, chłodzi i po upływie 15 min sączy. 100 ml przesączu dzieli się na 2 równe części. Do jednej dodaje się

[1]) Inne wzory współczesne: $KH_2SbO_4 \cdot 2H_2O$, $K[Sb(OH)_6]$, $KSbO_3 \cdot 3H_2O$.

2 krople 0,1-proc. fenoloftaleiny, do drugiej — 5 kropli 0,1-proc. roztworu błękitu bromotymolowego. Jeśli w pierwszej części pojawi się różowe zabarwienie, powinno ono zniknąć po dodaniu najwyżej 2,5 ml 0,01 n HCl. Jeśli zaś barwa drugiej części jest żółta, powinna przejść w niebieską po dodaniu 2,5 ml 0,01 n NaOH.

2. Przydatność do wykrywania Na^+. Do 1 ml roztworu zawierającego 0,3 mg Na^+ wlewa się 3 ml przesączu z poprzedniej próby i silnie wstrząsa. W ciągu 15 min powinien wytrącić się drobny, krystaliczny osad. Osad nie powinien wytrącić się, gdy do 20 ml przesączu z poprzedniej próby doda się 10 ml 10-proc. KCl lub 2—3 krople 10-proc. NH_4OH [1] i 10 ml 10-proc. NH_4Cl.

Według normy GOST 4458-48 wymagania i badania są podobne z tym, że do pierwszego badania bierze się niebieski papierek lakmusowy zamiast błękitu bromotymolowego.

Według B. D. H. preparat „AnalaR" powinien zawierać min. 93% $KSbO_3 \cdot 3H_2O$ i wykazywać czułość względem sodu (Na) min. 1 : 430.

Otrzymywanie [2]

Do porcelanowej zlewki dodaje się 40 ml 50-proc. KOH (cz.) i mieszając stopniowo dodaje 12 g sproszkowanego Sb_2S_3 (o czystości 98—99%). Miesza się dalej przez 20—30 min, po czym wlewa 60 ml wody, podgrzewa i małymi porcjami dodaje 14,2 g sproszkowanego CuO (cz. d. a.) i 120 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się przez 1,5—2 godz do temp. 80—100 °C, po czym chłodzi, roztwór zlewa, a osad szybko sączy. Zachodzi reakcja

$$Sb_2S_3 + 2\,KOH + 5\,CuO = K_2H_2Sb_2O_7 + 2\,Cu_2S + CuS$$

Do roztworu, energicznie mieszając, dodaje się taką samą objętość alkoholu (95-proc.): wytrąca się ciężki, kleisty osad. Następnego dnia zlewa się roztwór, osad podsusza w temp. 30—40 °C, ogrzewa przez 5 min na łaźni wodnej i rozdziela łopatką grubsze kawałki osadu. Osad suszy się w temp. 30—40 °C przez 2—3 godz, rozdrabnia, umieszcza w zlewce i zalewa alkoholem (na 100 g osadu 65 ml 50-proc. alkoholu), miesza, odsącza i jeszcze raz zalewa alkoholem. W końcu odsącza się i suszy w temp. 30—40 °C. Przechowuje się w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 17—18 g preparatu o czystości odczynnika chemicznego.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $KSbO_3 \cdot 3H_2O$. Rozpuszcza się 0,4 g preparatu w 15 ml wody i 15 ml HCl. Do gorącego roztworu dodaje się 2 ml 0,1 n jodu i 0,2 g czerwonego fosforu. Ogrzewa się przez kilka minut do odbarwienia się cieczy, gorącą ciecz sączy się przez azbest w tyglu Goocha i przemywa ok. 40 ml wody zawierającej 5 ml 5 n HCl. W przesączu rozpuszcza się 4 g winianu sodowo-potasowego i dodaje tyle 5 n NaOH (ok. 30 ml), aby roztwór był tylko ledwie kwaśny względem papierka lakmusowego. Chłodzi się, dodaje 3 g $NaHCO_3$ i miareczkuje 0,1 n J_2 używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $J_2 = 0{,}013145$ g $KSbO_3 \cdot 3H_2O$.

[1]) Jeśli nie doda się NH_4OH, strąca się po kilku minutach obfity, kłaczkowaty osad.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 194.

2. Roztwór. 2 g preparatu gotuje się z 100 ml wody. Powinno się otrzymać roztwór bezbarwny. Roztwór powinien pozostać klarowny i bezbarwny po ochłodzeniu do temperatury pokojowej.

3. Czułość względem sodu (przydatność do wykrywania Na^+). Do roztworu z próby 2 dodaje się roztwór 2,5 g KOH w 45 ml wody i 5 ml 1 n NaOH, pozostawia na 24 godz, sączy i przesącz rozcieńcza wodą do 150 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 7 ml 0,1 n NaCl. W ciągu 15 min powinien wydzielić się biały, krystaliczny osad (może zachodzić potrzeba pocierania wewnętrznych ścian naczynia pręcikiem szklanym).

Potasowy pirosiarczan

$K_2S_2O_7$

(Dwusiarczan potasowy)

Kalium pyrosulfuricum — Пиросернокислый калий, пиросульфат калия — Potassium pyrosulphate (pyrosulfate) — Kaliumpyrosulfat, Kaliumdisulfat

C. cz. 254,33

Własności

Bezbarwna, higroskopijna substancja o gęstości 2,512 (25 °C). Topi się w temp. 414,2 °C bez rozkładu. Ogrzana do wyższej temperatury rozkłada się z wydzieleniem SO_3. W wodzie rozpuszcza się z pobraniem ciepła, wkrótce jednak temperatura wzrasta wskutek reakcji hydratacji $K_2S_2O_7 + H_2O = 2\,KHSO_4$.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 7172-54		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	zur Anal.
Zawartość $K_2S_2O_7$ min., %	97	95	97	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. i H_2SiO_3	0,002	0,005		
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,003	0,0005
3) wapń, magnez i subst. strącalne NH_4OH (CaO, $Mg_2P_2O_7$, R_2O_3)	0,01	0,02		[1]
4) fosforany (PO_4)	0,0005	0,001		0,001
5) azotany (NO_3)				0,0008
6) amon (NH_4)				0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,0005	0,001	0,0008
8) żelazo (Fe)	0,0002	0,0005	0,002	0,0005
9) sód (Na)				0,05
10) arsen (As)				$5 \cdot 10^{-5}$

[1]) Do 0,0025% Ca, 0,0004% Mg, 0,001% Al i 0,0009% substancji nierozp. w NH_4OH.

Otrzymywanie [1]

500 g $KHSO_4$ ogrzewa się w porcelanowej parownicy w piecu muflowym do temp. 250 °C. Substancja topi się i wydzielają się pęcherzyki pary wodnej. Po upływie 30 min podwyższa się temperaturę do 320—340 °C. Przemiana jest zakończona, gdy ustanie wydzielanie się pęcherzyków pary wodnej, a pojawią się białe dymy SO_3. Stopioną masę chłodzi się do temp. 50—60 °C, ciepłą kruszy na kawałki i przechowuje w zaparafinowanym słoju. Uzyskuje się 450 g preparatu z wydajnością 96%.

Potasowy pirosiarczyn

$K_2S_2O_5$

(Dwusiarczyn potasowy)

Kalium metabisulfurosum — Пиросернистокислый калий, метабисульфит (пиросульфит) калия — Potassium metabisulphite (pyrosulphite, pyrosulfite) — Kalium metabisulfit, Kaliumpyrosulfit, Kaliumdisulfit

C. cz. 222,33

Własności

Białe, jednoskośne kryształy o gęstości 2,34 i zapachu SO_2 (na wilgotnym powietrzu). Ogrzane do ciemnoczerwonego żaru rozkładają się na K_2SO_4, SO_2 i S. Rozp. w wodzie (28,9 g w 100 g wody w temp. 0 °C, a 124,7 g w temp. 94 °C), nierozp. w alkoholu i eterze.

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-420		GOST 5713-51		B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $K_2S_2O_5$ min., %	98,0	95,0	95	95	96	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,02		0,005
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,02	0,02	0,005
3) fosforany (PO_4)					0,00025	
4) krzemiany (SiO_2)					0,001	
5) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005	0,001	0,003	0,002	0,002
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,001	0,005	0,001	0,0005
7) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
8) sód (Na)					0,2	

Otrzymywanie [2]

Przez przesączony, gorący (90—100 °C) roztwór 100 g K_2CO_3 (cz.) w 55 ml wody przepuszcza się rurką, sięgającą prawie dna zlewki i mającą u dołu rozszerzenie, SO_2 z taką szybkością, aby gaz mógł ulec absorpcji. Zachodzi

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 193.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 192.

reakcja $K_2CO_3 + 2\,SO_2 = K_2S_2O_5 + CO_2$. Część kryształów wydziela się już podczas przepuszczania SO_2. Gdy roztwór będzie mieć żółtozielonawe zabarwienie, przestaje się przepuszczać SO_2 i mieszaninę chłodzi do temp. 22—25 °C. Kryształy odsącza się, przemywa małą ilością wody nasyconej SO_2, a następnie alkoholem. Suszy się strumieniem powietrza o temp. 20—25 °C. Uzyskuje się 70—75 g preparatu cz. Ługu pokrystalicznego można użyć zamiast wody do nowej operacji.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $K_2S_2O_5$. 0,2 g preparatu zważonego w małym naczyńku wagowym wsypuje się do kolby zawierającej 50 ml 0,1 n J_2 i 50 ml wody, dodaje 5 ml 25-proc. HCl, kolbę zamyka i po rozpuszczeniu się substancji miareczkuje nadmiar J_2 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $J_2 = 0{,}0055582$ g $K_2S_2O_5$.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu powinno być maks. 1 mg.

3. Chlorki. 1 g preparatu i 0,2 g KOH rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml 30-proc. H_2O_2, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza w 30 ml wody i 4 ml 9-proc. HNO_3, rozcieńcza do 50 ml i do 25 ml tego roztworu dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Wykonuje się ślepą próbę, dodając do osadu jeszcze $5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-. Roztwór w ślepej próbie powinien być bardziej mętny.

4. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml HCl (1,19), odparowuje do sucha, ogrzewa przez 15 min na łaźni piaskowej, rozpuszcza w 15 ml wody i 0,5 ml 25-proc. HCl, zobojętnia, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Wykonuje się ślepą próbę, dodając do osadu $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}. Zabarwienie ślepej próby powinno być ciemniejsze.

5. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. $NH_2OH \cdot HCl$, silnie wstrząsa, dodaje 0,5 ml dwupirydylu (na str. 64), znowu wstrząsa i pozostawia na 5 min. Różowe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

6. Arsen. 10 g preparatu dodaje się małymi porcjami do 25 ml HNO_3 (1,3), wlewa 2,5 ml H_2SO_4 (1,84), odparowuje najpierw na łaźni wodnej, potem na piaskowej i osad rozpuszcza w 50 ml wody. Roztwór wlewa się powoli do aparatu Kippa, w którym wywiązuje się H_2 działaniem 20-proc. H_2SO_4 na 20 g Zn. Po upływie 1 godz nie powinno być nalotu As w rurce redukcyjnej.

Potasowy podfosforyn

KH_2PO_2

Kalium hypophosphorosum — Фосфорноватистокислый калий, гипофосфит калия — Potassium hypophosphite — Kalium-hyposhosphit

C. cz. 104,09

Własności

Białe, heksagonalne, higroskopijne kryształy lub proszek. Na powietrzu łatwiej rozpływa się niż $CaCl_2$. Prażony bez dostępu powietrza rozkłada się na PH_3, $K_4P_2O_7$ i H_2O. Dobrze rozp. w wodzie, gorzej w alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 9768-61 Cz. d a.	Cz.
Zawartość KH_2PO_2 min., %	98,0	96,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp.	0,005	0,01
2) fosforyny (K_2HPO_3)	0,5	1,5
3) wapń (Ca)	0,05	0,1
4) siarczany(SO_4)	0,02	0,1

Oprócz tego preparat powinien odpowiadać następującym wymaganiom:

a. Odczyn 5-proc. roztworu. 1 g KH_2PO_2 rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 1 kroplę 1-proc. fenoloftaleiny. Różowe zabarwienie powinno zniknąć po dodaniu 1 ml 0,1 n HCl.

b. Przydatność do oznaczania As. Potrzebne są dwie jednakowe probówki. W jednej z nich 1 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml wody i dodaje 3 ml HCl (ch. cz.), w drugiej 1 g preparatu po dodaniu 0,5 ml roztworu zawierającego 0,005 mg As rozpuszcza się w 2,5 ml wody i dodaje 3 ml HCl. Obie probówki wstawia się na 10 min do wrzącej łaźni wodnej, a następnie przez 50 min utrzymuje w temp. pokojowej. Ciecz w probówce z As powinna mieć wyraźnie brunatne zabarwienie.

Otrzymywanie

Otrzymuje się podobnie jak NaH_2PO_2 z tym, że zamiast Na_2CO_3 bierze się K_2CO_3.

Potasowy rodanek

KSCN

(Tiocyjanian potasowy)

Kalium rhodanatum (sulfocyanatum) — Роданистый калий, роданид калия — Potassium rhodanide (thiocyanate) — Kaliumrhodanid, Kaliumthiocyanat, Kaliumsulfocyanat

C. cz. 97,184

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 1,882 (20 °C) i tt. 176,8 °C. KSCN rozpływa się na wilgotnym powietrzu. Na świetle słonecznym barwi się na żółto. Ogrzany do temperatury ok. 200 °C barwi się na jasnożółto, potem po pogłębieniu się barwy staje się bezbarwny w temp. 400 °C, lecz w temp. 450 °C barwi się na niebiesko (siarka koloidalna pochodząca z rozkładu KSCN), lecz barwa ta znika po szybkim ochłodzeniu. W wodzie rozpuszcza się, pochłaniając dużo ciepła. W 100 g wody [1] rozpuszcza się 100,9 g KSCN w temp. — 31,2 °C, a 243,5 g w temp. 25 °C. Poniżej temp. 6,8 °C

[1]) Gęstość roztworów wodnych (d^{18}) w zakresie od 1 do 70% p. Poradnik, str. 142.

z roztworów KSCN wydziela się wodzian KSCN · $0{,}5H_2O$. Rozpuszcza się w etanolu (1 g w 12 ml zimnego, a w 8 ml wrzącego alkoholu), w metanolu, w acetonie (1 g w 0,5 ml) i niektórych innych rozpuszczalnikach org.

Wymagania techniczne

	WWT (1960)		GOST 4139-48[1])			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość KSCN min., %	99,0	98,0	99	99	99	98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp.	0,005	0,01	0,003	0,005	0,01		0,005
2) substancje nierozp. w alkoholu	wg przep.					brak	wg przep.
3) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,005	0,01	0,02	0,01	0,001
5) siarczki (S)	0,001	—				0,001	0,001
6) wolny kwas lub zasada						0,1 ml N/1%	
7) amon (NH_4)	0,002	0,005	0,001	0,002	0,005	0,004	0,001
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,0008
9) żelazo (Fe)	0,0001	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001
10) wapń (Ca)	0,002	0,01					
11) sód (Na)							0,02
12) substancje zużywające J_2	wg przep.					0,013	

Otrzymywanie

1) Do gorącego (70 °C) roztworu zawierającego 500 g NH_4SCN (cz. d. a.) w 250 ml wody mieszając wlewa się[2]) roztwór 368 g KOH (cz.) w 400 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się do temp. 80—85 °C do usunięcia NH_3. Roztwór sączy się przez podwójny sączek karbowany, przesącz odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi. Kryształy odsącza się i suszy w temp. 30—40 °C. Uzyskuje się 400—440 g preparatu cz. d. a. (wydajność 62—70%). Z ługu pokrystalicznego można uzyskać jeszcze 100—140 g soli przez odparowywanie i krystalizację.

Jeżeli stosuje się NH_4SCN techn. zamiast cz. d. a., a zawiera on dużo siarczanów, wówczas postępuje się inaczej.

Do ogrzanego do temp. 80 °C roztworu 175 g NH_4SCN w 50 ml wody dodaje się $Ba(OH)_2$ do całkowitego strącenia SO_4^{2-}, czeka, aż osad opadnie, i sączy. Przesącz ogrzewa się do temp. 80 °C, dodaje małymi porcjami K_2CO_3 (cz.) do odczynu słabo zasadowego (wobec fenoloftaleiny), gotuje przez 10—12 godz w celu usunięcia NH_3, dodaje 2 g węgla aktywowanego i odparowuje do gęstości 1,45 (w 110 °C). Sączy się, chłodzi, kryształy odsącza i suszy w temp. 30—40 °C. Uzyskuje się 100 g preparatu (47%). Wydajność można zwiększyć przez odparowywanie i krystalizację ługu pokrystalicznego.

2) Przekrystalizowywanie handlowego produktu. Zwykle przekrystalizowuje się z wrzącego 96-proc. alkoholu i suszy w próżni w temp. 100 °C.

[1]) Z poprawką z 5. IV. 1954 r.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 195.

Oczyszczać można także przez frakcjonowane strącanie eterem z nasyconego alkoholowego roztworu [1]. Kryształy zbiera się na lejku Büchnera (bez użycia bibuły), odsącza i suszy w eksykatorze w temp. pokojowej. W celu usunięcia resztek rozpuszczalnika ogrzewa się sól przez godzinę do temp. 150 °C, a w końcu przez 10—20 min do temp. 200 °C.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość KSCN. Rozpuszcza się 0,4 g KSCN w 50 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i 50 ml 0,1 n $AgNO_3$, odmiareczkowuje nadmiar $AgNO_3$ 0,1 n NH_4SCN, używając $NH_4Fe(SO_4)_2$ jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,009718 g KSCN.

2. Roztwór wodny. Badanie jak w przypadku KH_2PO_4.

3. Roztwór alkoholowy. Rozpuszcza się 5 g KSCN w 50 ml gorącego alkoholu. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

4. Wolny kwas i wolna zasada. Rozpuszcza się 10 g KSCN w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n NaOH lub HCl do pH równego 7,0. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,5 ml 0,02 n NaOH lub HCl.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g KSCN i 1 g NH_4NO_3 w 30 ml 6-proc. H_2O_2, dodaje 1 g Na_2O_2, lekko ogrzewa i obraca kolbką do rozpoczęcia żywej reakcji. Gdy reakcja osłabnie, znowu dodaje się 30 ml 6-proc. H_2O_2 i gotuje przez 2 min, chłodzi i dodaje 10 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w tej samej objętości roztworu kontrolnego, zawierającego 0,05 mg Cl^-.

6. Siarczany. Rozpuszcza się 5 g KSCN w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na godzinę. Nie powinno być osadu ani zmętnienia.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 6 g KSCN w 25 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego (1 obj. : 1 obj.), silnie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Dla porównania do 1 g KSCN i 0,005 mg Fe^{3+} dodaje się 5 ml wody, 1 ml 5 n HNO_3 i 10 ml powyższej mieszaniny. Górna warstwa powinna być ciemniejsza niż w próbie właściwej.

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 2 g KSCN w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka sekund. Dla porównania do 0,02 mg Pb^{2+} dodaje się 3 ml 5 n CH_3COOH oraz 0,002 mg Fe^{3+}, rozcieńcza wodą do 40 ml, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S w ciągu kilku sekund. Zabarwienie roztworu porównawczego powinno być ciemniejsze.

9. Amon. Rozpuszcza się 0,25 g KSCN w 10 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NaOH wolnego od N i destyluje z parą wodną do odbieralnika, zawierającego 4 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl, tak aby w ciągu ok. 6 min otrzymać 50 ml destylatu. Do destylatu dodaje się 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+, do której dodano 2 ml odczynnika Nesslera.

10. Inne związki siarki. Rozpuszcza się 5 g KSCN w 25 ml wody, dodaje 20 ml 5 n NH_4OH, 4 ml 0,25 m $AgNO_3$ i ogrzewa na łaźni wodnej przez 15 min. Brunatne zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od pojawiającego się po dodaniu kilku kropli 0,5 m Na_2S do mieszaniny 30 ml wody, 20 ml 5 n NH_4OH i 3 ml 0,001 m $AgNO_3$ i ogrzaniu przez 15 min na łaźni wodnej.

11. Substancje zużywające jod. Rozpuszcza się 5 g KSCN w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n H_2SO_4, 1 g KJ i miareczkuje 0,1 n J_2, używając skrobi jako wskaźnika. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,05 ml 0,1 n J_2.

---

[1] Gmelin, Nr systematyczny **22** (K), str. 896.

Potasowy siarczan

K_2SO_4

Kalium sulfuricum — Сернокислый калий, сульфат калия — Potassium sulphate (sulfate) — Kaliumsulfat

C. cz. 174,27

Własności

Białe, rombowe kryształy, przechodzące po ogrzaniu do temp. 582—588 °C w postać heksagonalną. Gęstość 2,663 (18 °C), tt. 1069,1 °C. Nie są higroskopijne, mało rozp. w wodzie [1)2)] i w glicerynie (1 g w 75 ml), nierozp. w alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 4145-48[3)] Ch. cz.	GOST 4145-48[3)] Cz. d. a.	GOST 4145-48[3)] Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck zur Anal.
Odczyn roztworu wodnego	wg przep.[4)]				
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) wolny kwas				0,1 ml N/1 %	0,005
2) wolna zasada					0,006
3) substancje nierozp.	0,005	0,01	0,02		0,005
4) chlorki (Cl)	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,0005
5) azotany (NO_3)	0,001	0,002	0,004	0,001[5)]	0,0005[5)]
6) amon (NH_4)	0,001	0,002	0,004		
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0009
8) żelazo (Fe)	0,0002	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
9) wapń, magnez i substancje strącalne amoniakiem	0,01	0,02	0,05	0,01	0,005(Ca) 0,002(Mg)
10) sód (Na)	wg przep.[6)]			0,05	0,02
11) arsen (As)	0,0001	0,0002	0,0004		0,0001

Otrzymywanie [7)]

Do 120 ml wody dodaje się 100 g stęż. H_2SO_4 (1,84; cz.), a następnie stopniowo wlewa się 110—120 g 50-proc. KOH do odczynu zasadowego (wobec lakmusu). Roztwór ogrzewa się przez godzinę, sączy, przesącz zakwasza H_2SO_4 (cz. d. a.) do odczynu słabo kwaśnego (względem lakmusu) i odparowuje. Wydzielające się kryształy co pewien czas wybiera się porcelanową łyżką, odsącza i suszy w temp. 80—100 °C. Uzyskuje się 65 g preparatu cz. d. a.

[1)] Rozpuszczalność w H_2O p. Poradnik, str. 192.

[2)] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik str. 143.

[3)] Analogiczne są wymagania wg ZN-55/MPCh/05-401 dla gatunków cz.d.a. i cz.

[4)] 1 g K_2SO_4 rozpuszcza się w 20 ml świeżo przegotowanej i ochłodzonej wody, dodaje 1 kroplę 0,1-proc. oranżu metylowego. Różowe zabarwienie powinno się pojawić po dodaniu 1 kropli 0,1 n kwasu.

[5)] Jako azot ogólny (N).

[6)] 2 g sproszkowanego K_2SO_4 rozpuszcza się w 20 ml wody. Kroplę tego roztworu wprowadza się na druciku platynowym (na ezie) do bezbarwnego płomienia gazowego. Żółte zabarwienie nie może być intensywniejsze od pojawiającego się przy badaniu roztworu zawierającego 3 mg Na^+ w 20 ml wody.

[7)] Kariakin i Angiełow, str. 197.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 300 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy. Osadu może być maks. 1 mg.

2. Wolny kwas lub wolna zasada. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i bada jak KNO_3 (str. 553).

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

4. Azot całkowity. Bada się jak KCl (str. 564), biorąc do próby porównawczej $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ g NO_3^- (a nie $8{,}8 \cdot 10^{-5}$).

5. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 0,5 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ i 0,5 ml 25-proc. HCl, wstrząsa , dodaje 0,25 ml dwupirydylu (str. 64), znowu wstrząsa i pozostawia na 30 min. Różowe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

7. Wapń. 2 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje 10 ml alkoholu, chłodzi do temp. 10 °C i sączy. Do 20 ml przesączu dodaje się po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4 proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. 10 °C i pozostawia na 2 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+} i 5 ml alkoholu.

8. Magnez. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 33-proc. NaOH i 0,2 ml 0,1-proc. żółcieni tytanowej. Po 10 min czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Mg^{2+}.

9. Arsen. Roztwór 5 g preparatu w 50 ml wody powoli wlewa się do aparatu Marsha, w którym wywiązuje się H_2 działaniem 20-proc. H_2SO_4 na 20 g Zn. Po 1 godz nalot As w rurce redukcyjnej powinien być mniejszy niż w próbie wykonanej tak samo z $5 \cdot 10^{-6}$ g As.

10. Sód. Bada się jak KNO_3 (str. 553).

Potasowy siarczan kwaśny

$KHSO_4$

(Wodorosiarczan potasowy)

Kalium bisulfuricum — Кислый сернокислый калий, бисульфат калия — Potassium bisulphate, (hydrogen sulphate) — Kaliumhydrogensulfat, Kaliumbisulfat

C. cz. 136,174

Własności

Białe, higroskopijne, rombowe kryształy (przechodzące w temp. 164,2 °C i 180,5 °C w inne odmiany) o gęstości 2,32 i tt. 214 °C. W wyższych temperaturach tracą H_2O i przechodzą w pirosiarczan. W 100 g wody [1) 2)] rozpuszcza się 36,3 g $KHSO_4$ w temp. 0 °C, a 121,6 g — w temp. 100 °C.

---

[1]) Rozpuszczalność w wodzie, p. Poradnik str. 192.
[2]) Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 143.

Potasowy siarczan kwaśny

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-324[1]		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $KHSO_4$ min., %			99—102	
Zawartość H_2SO_4, %	35,6—36,8			
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,005		0,0009[2]
2) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,0005	0,0005
3) fosforany (PO_4)	0,001	0,002	0,001	0,001
4) azotany (NO_3)			0,002	0,0008
5) krzemiany i substancje strącalne amoniakiem	0,01	0,02	[3]	
6) glin (Al)			0,005	0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,002	0,0008
8) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,0005
9) amon (NH_4)			0,001	0,001
10) wapń (Ca)	0,005[4]	0,01[4]	0,01	0,0025 (Ca)
11) magnez (Mg)				0,0004 (Mg)
12) sód (Na)			0,1	0,05
13) arsen (As)			0,0001	0,00005

Otrzymywanie

W platynowej parownicy ostrożnie ogrzewa się[5] równocząsteczkową mieszaninę K_2SO_4 i H_2SO_4, np. 87 g K_2SO_4 (cz. d. a.) i 49 g H_2SO_4 (cz.; 1,84), aż otrzyma się klarowną jak woda ciecz, którą wylewa się do drugiej parownicy (porcelanowej) chłodzonej zimną wodą. Stwardniałą masę rozdrabnia się na kawałki i przechowuje w szczelnych słojach.

Z roztworów wodnych $KHSO_4$ krystalizuje w temp. 18 °C, gdy stosunek molowy $H_2SO_4 : K_2SO_4$ jest większy[6] od 2,75.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $KHSO_4$. 5 g $KHSO_4$ rozpuszcza się w 50 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH, używając czerwieni metylowej jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,1362 g $KHSO_4$.

2. Substancje nierozp. (Roztwór). Bada się jak w przypadku KH_2PO_4.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 2 g $KHSO_4$ w 50 ml wody i dodaje 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być zmętnienia.

4. Azotany. Rozpuszcza się 1 g $KHSO_4$ w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno znikać całkowicie.

5. Fosforany. Rozpuszcza się 2 g $KHSO_4$ w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 20 ml (resztę zachowuje się do próby na krzemiany) dodaje się 1,5 ml 5 n H_2SO_4 i postępuje dalej jak przy badaniu K_2CO_3.

6. Krzemiany. Jak przy badaniu K_2CO_3.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g $KHSO_4$ w 15 ml wody, dodaje 1,5 ml 5 n NH_4OH i 2 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i postępuje dalej jak przy badaniu K_2CO_3.

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 1 g $KHSO_4$ w 40 ml wody, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Nie powinno być zmętnienia, a zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w następującym roztworze: do 0,02 mg Pb^{2+}

[1]) Identyczne są wymagania wg GOST 4223-48.
[2]) Substancje nierozp. w roztw. amoniaku.
[3]) Krzemianów (SiO_2) do 0,005%.
[4]) Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.
[5]) Kariakin i Angiełow, str. 198.
[6]) W. Stortenbeker: *Rec. trav. chim.* **21**, 408 (1903).

dodaje się 3 ml 5 n CH_3COOH i 0,01 mg Fe^{3+}, rozcieńcza wodą do 40 ml, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S.

9. Glin. Rozpuszcza się 1 g $KHSO_4$ w 10 ml wody, zobojętnia (wobec papierka lakmusowego) 5 n NaOH (potrzeba ok. 1,5 ml) i rozcieńcza do 15 ml wodą. Dodaje się 1 g CH_3COONH_4 i 5 ml 5 n CH_3COOH. Przyrządza się roztwór kontrolny, mieszając 15 ml wody, 0,05 mg Al^{3+}, 1 g CH_3COONH_4 i 5 ml 5 n CH_3COOH. Do obu roztworów dodaje się po 1 ml 0,1-proc. aluminonu [1]), pozostawia na 5 min i szybko dodaje 10 ml 5 n $(NH_4)_2CO_3$. Różowe zabarwienie roztworu badanego nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego.

10. Wapń i magnez. Rozpuszcza się 5 g $KHSO_4$ w 90 ml wody, zobojętnia do pH równego 7 za pomocą 5 n NaOH (ok. 7,5 ml), dodaje 0,1 mg Mg^{2+} i tyle buforu boranowego (ok. 3 ml, p. str. 360), aby pH wynosiło 10,5—10,7. Dodaje się 0,1 ml roztworu czerni eriochromowej T [2]) i wstrząsając miareczkuje powoli 0,01 m EDTA (wersenianem sodowym z mikrobiurety) do czysto niebieskiego zabarwienia. Powinno się zużyć najwyżej 1,6 ml 0,01 m EDTA.

11. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

12. Amon. Rozpuszcza się 1 g $KHSO_4$ w 50 ml wody i dodaje 2 ml 5 n NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej z 0,01 mg NH_4^+.

13. Arsen. Rozpuszcza się 10 g $KHSO_4$ w 50 ml wody, dodaje 5 ml HCl (zawierającego $SnCl_2$, str. 90) i oznacza As (str. 244). Plama może odpowiadać najwyżej 0,01 mg As.

Potasowy siarczek

K_2S

Kalium sulfuratum — Сернистый калий, сульфид калия — Potassium sulphide (sulfide) — Kaliumsulfid

C. cz. 110,27

Własności

Białe, regularne kryształy, silnie higroskopijne, żółknące z biegiem czasu, o gęstości 1,805 (14 °C) i tt. ok. 840 °C. W wodzie dobrze rozp. Roztwory mają odczyn silnie zasadowy.

Istnieją też sole uwodnione: $K_2S \cdot 5H_2O$ i $K_2S \cdot 2H_2O$. Pierwsza z nich jest substancją bezbarwną, która jednak na świetle lub powietrzu zmienia barwę (od żółtej do żółtoczerwonej). Tt. 60 °C. W wodzie i alkoholu rozp., nierozp. w eterze. Ogrzana do temp. 150 °C przechodzi w $K_2S \cdot 2H_2O$, a ogrzana do temp. 300 °C w strumieniu H_2 — w K_2S.

Wymagania techniczne

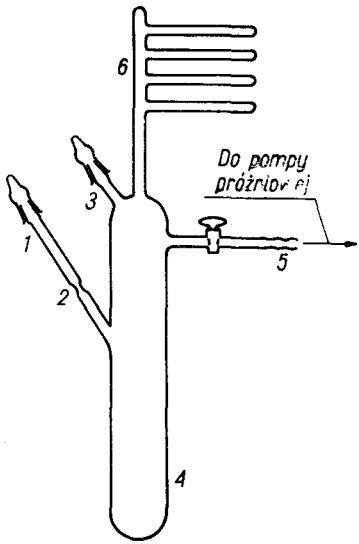
Gatunek	ZN-61/MPCh/N-938		ZN-61/MPCh/N-933
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.
	Granulowany wolny od N		5-proc. roztwór K_2S wolny od N
Zawartość K_2S min., %	65,0	55,0	
Azot ogólny (N) maks., %	0,01	0,02	wg przepisu

[1]) Sól amonowa kwasu aurynotrójkarboksylowego.

[2]) 0,5 g wskaźnika rozpuszcza się w 1 ml 1 n Na_2CO_3 i 30 ml alkoholu izopropylowego i rozcieńcza wodą do 100 ml. Roztwór nietrwały.

Otrzymywanie K_2S

Zważoną [1] ampułkę z czystym, przedestylowanym w próżni potasem, po odłamaniu końca szybko wprowadza się do bocznej rurki *1* aparatu (rys. 23) którą natychmiast zamyka się. Po wytworzeniu próżni ostrożnie ogrzewa się rurkę *1*, aż metal stopi się i ścieknie przez kapilarę *2* do naczynia *4*. Małe ilości tlenków, powstałe przy otwarciu ampułki, pozostają w niej. Następnie przepuszcza się przez *5* silny strumień suchego i starannie oczyszczonego. N_2, otwiera rurkę *1*, wyjmuje ampułkę i waży. W ten sposób oblicza się ilość wprowadzonego potasu. Stechiometrycznie równoważną ilość siarki wprowadza się przez *3* przy stałym przepływie strumienia N_2. Następnie chłodzi



Rys. 23. Otrzymywanie K_2S (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 328, rys. 165)

się naczynie *4* mieszaniną oziębiającą ze stałym CO_2 i kondensuje ok. 100 ml czystego NH_3 na substratach reakcji, po czym w ciągu kilku godzin powoli wypompowuje się NH_3 przez wieżę z KOH. Amoniakalny roztwór powinien być pod koniec bezbarwny i powinien zawierać biały osad K_2S. Resztki NH_3 traci bardzo powoli. W celu ostatecznego usunięcia NH_3 przez dłuższy czas wytwarza się próżnię pompą olejową, a wreszcie przez pół godziny ogrzewa do temp. 400—500 °C. Kryształy rozdrabnia się przez wstrząsanie naczyniem *4*, w końcu przez przechylenie go przesypuje się K_2S do rurek *6*, które zatapia się w próżni. K_2S jest bardzo czyste, a wydajność prawie ilościowa.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

a. Substancja krystaliczna (K_2S)

Zawartość K_2S. 25 ml roztworu, zawierającego 5 g K_2S w 1000 ml, wlewa się do mieszaniny złożonej z 25 ml 0,1 n J_2 i 5 ml 16-proc. H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi pod koniec miareczkowania. 1 ml 0,1 n J_2 = 0,005514 g K_2S.

b. 5-proc. roztwór K_2S

Azot ogólny. Do kolby destylacyjnej, zawierającej 100 ml roztworu, dodaje się 1 g stopu Devardy i 50 ml roztworu NaOH (1,3) wolnego od azotu, łączy kolbę

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. 1, str. 328.

z odbieralnikiem, zawierającym 5 ml 0,1 n HCl i 10 ml H_2O, pozostawia na 1 godz i oddestylowuje ok. 50 ml cieczy. Destylat miareczkuje się 0,1 n KOH w obecności oranżu metylowego. Powinno się zużyć mniej niż 0,4 ml kwasu.

Potasowy siarczyn

K_2SO_3

Kalium sulfurosum — Сернистокислый калий, сульфит калия — Potassium sulphite (sulfite) — Kaliumsulfit

C. cz. 158,27

Własności

Białe, heksagonalne kryształy, trwałe w suchym, lecz utleniające się w wilgotnym powietrzu. W wodzie [1] dobrze rozp., przy czym rozpuszczalność nieznacznie wzrasta ze wzrostem temperatury: roztwór nasycony w temp. 0,1 °C jest 51,40-proc., a nasycony w temp. 97,2 °C jest 53,22-proc. Roztwory wodne są nietrwałe: utleniają się. Kwasy rozkładają je. Istnieje wodzian $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$.

Wymagania techniczne

Gatunek	K_2SO_3		$K_2SO_3 \cdot 2H_2O$
	RN-59/MPCh/-projekt		TY MXП 2866-51 Sojuzchimexport
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	96,0	93,0	98,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) $KHSO_3$	wg przep.		nie ma
2) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,01
3) chlorki (Cl)	0,01	0,02	0,01
4) tiosiarczany (S_2O_3)	0,04	0,1	
5) węglany (K_2CO_3)	0,15	0,15	0,3
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,002
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0025
8) wapń (Ca)	0,01	0,02	
9) arsen (As)	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,0005

Otrzymywanie [2]

100 g czystego KOH rozpuszcza się w kolbie stożkowej w 200 ml świeżo przegotowanej wody i przez roztwór przepuszcza SO_2 równocześnie z H_2 (drugą rurką), aż próbka roztworu będzie kwaśna względem zieleni bromokrezolowej. Do otrzymanego roztworu dodaje się 100 g KOH rozpuszczonego w ok. 100 ml wody. Roztwór odparowuje się w temp. wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym, przepuszczając równocześnie powolny strumień H_2. Kryształy odsącza się i suszy tak samo jak Na_2SO_3. Uzyskuje się ok. 200 g preparatu.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 142.
[2] H. F. Johnstone: Inorganic Syntheses, t. II, str. 166.

Potasowy szczawian

$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$

Kalium oxalicum — Щавелевокислый калий, оксалат калия — Potassium oxalate — Kaliumoxalat, oxalsaures Kalium

C. cz. 184,24

Własności

Bezbarwne kryształy o gęstości 2,13. Ogrzewane do temp. 100 °C tracą tylko część wody i dopiero w temp. 160 °C stają się bezwodne. Prażone przechodzą w K_2CO_3 (*wydziela się CO*!).

W 100 g wody rozpuszcza się [1] 30,3 g bezw. soli w temp. 10 °C, 40,3 g — w temp. 30 °C, 50,4 g — w temp. 50 °C i 84,8 g w temp. 107 °C (tw.)

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [2] jest następująca:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,0061	4	1,0288	8	1,0596	12	1,0912
2	1,0136	6	1,0441	10	1,0753	14	1,1072

Wymagania techniczne

	PN-57/C-80562		GOST 5868-51[3]	B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ min., %	99,8	99,5	99,8	99	
pH 5-proc. roztworu				7,2—8,2	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02	0,003		0,005
2) wolny kwas lub zasada	0,025	0,05	0,01		[4]
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,0005	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,015	0,03	0,005	0,01	0,02
5) fosforany (PO_4)			0,0015		0,002
6) azotany (NO_3)	0,002[5]	0,005[5]	0,002[5]	0,004	0,0008
7) amon (NH_4)					0,001
8) metale ciężkie (Pb)	0,0006	0,001	0,0002	0,002	0,001
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,001	0,001
10) wapń (Ca)					0,001
11) sód (Na)				0,02	0,02
12) próba z H_2SO_4 (substancje org.)	wg przep.[6]		wg przep.[6]		wg przep.

[1]) N. Woskressenskaja (Gmelin, Nr systematyczny **22** (K), str. 938).
[2]) J. D'Ans i E. Lax, str. 811.
[3]) Wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są identyczne z PN.
[4]) Do 0,026% (KHC_2O_4) lub do 0,014% (K_2CO_3).
[5]) Azot całkowity (N).
[6]) 1 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ rozpuszcza się w 10 ml H_2SO_4 (1,83; cz. d. a.) w kolbie uprzednio wymytej gorącym H_2SO_4. Roztwór ogrzewa się do ukazania się białych dymów H_2SO_4. Roztwór, porównany z 10 ml H_2SO_4 tak samo ogrzanego, powinien mieć jedynie słaby odcień brązowy.

Otrzymywanie [1]

Do gorącego (80 °C) roztworu zawierającego 100 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ w 225 ml wody dodaje się małymi porcjami, mieszając przy tym, 120—140 g K_2CO_3 do odczynu słabo zasadowego (wobec fenoloftaleiny). Sączy się i przesącz odparowuje w temp. 80 °C do początku krystalizacji. Chłodzi się do temp. 20 °C, odsącza kryształy i przemywa je 10—15 ml wody. Z ługu pokrystalicznego przez odparowywanie i krystalizację uzyskuje się następną porcję kryształów. Obie frakcje kryształów przekrystalizowuje się, biorąc na 100 g kryształów 120 ml wody. Roztwór sączy się, odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa 10—15 ml zimnej wody i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 60 g preparatu cz. d. a. (wydajność 40% w stosunku do $H_2C_2O_4$). Wydajność można podwyższyć do 75%, preparując większą ilość soli i wykorzystując ługi pokrystaliczne.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $K_2C_2O_4$. 0,3 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 5 ml H_2SO_4 i miareczkuje w temp. 60—80 °C 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,009212 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$.

2. Roztwór. Bada się jak w przypadku K_2CO_3 (str. 613).

3. Chlorki. 2 g preparatu bada się tak samo jak 1 g $Na_2C_2O_4$ (str. 760).

4. Siarczany. Bada się jak $Na_2C_2O_4$ z tym, że w czasie analizy dodaje się 4 ml 5 n HCl, a nie 5 ml.

5. Azotany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml indyga (str. 403), 10 ml H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć od razu.

6. *Żelazo, metale ciężkie.* P. badanie $Na_2C_2O_4$ (str. 760).

7. *Sód.* Oznacza się fotometrem płomieniowym.

8. Metale ciężkie. Roztwór 1 g preparatu w 25 ml wody nie powinien się zmienić po przepuszczeniu H_2S. Po dodaniu NH_4OH (0,960) i kilku kropli roztworu $(NH_4)_2S$ roztwór nie powinien mieć zabarwienia zielonego lub brunatnego ani zawierać osadu.

Potasowy węglan

K_2CO_3 $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$

(Potaż)

Kalium carbonicum — Углекислый калий, карбонат калия, поташ — Potassium carbonate, pearl ash — Kaliumcarbonate, Pottasche

C. cz. 138,21. C. cz. 165,24

Własności

$K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$ (wg innych badaczy $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$) tworzy bezbarwne lub białe, jednoskośne kryształy, o gęstości 2,155, tracące wodę całkowicie dopiero po dłuższym ogrzewaniu do temp. 130 °C.

K_2CO_3 tworzy biały, higroskopijny proszek o gęstości 2,428 (19 °C) i tt. 891 °C. Łatwo rozp. [2] w wodzie [3], nierozp. w alkoholu i eterze.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 215.
[2] Rozpuszczalność K_2CO_3 p. Poradnik, str. 192.
[3] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 144.

Wymagania techniczne

Gatunek	Dla $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$			Dla K_2CO_3						
	ZN-61/MPCh/N-927		Baker	ZN-58/MPCh/N-827		GOST 4221-53			B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	99,0	99,0	97,0	99	99	98	99,9 [1]	
Straty prażenia, %	14,0—16,5	14,0—18,0	14,0—16,5	1,0	3,0	1	1	2	2,0	0,8
Największa ilość zanieczyszczeń, %:										
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,010	0,01	0,03	0,005	0,005	0,01		0,005
2) chlorki i chlorany (Cl)	0,003	0,01	0,003	0,003	0,01	0,001	0,002	0,01	0,005	0,003
3) siarka całkowita (SO_4)	0,003	0,01	0,004	0,004	0,01	0,002	0,002	0,005	0,005	0,003 [2]
4) azot całkowity (N)	0,001	0,01	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001	0,002		0,001
5) fosforany (PO_4)	0,003	0,01	0,001	0,002	0,02	0,001	0,001	0,002	0,001	0,003
6) kwas krzemowy (SiO_2)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,05	0,004	0,004	0,01	0,005	0,005
7) substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)			0,010			0,005	0,01	0,02		0,01
8) azotany (NO_3)									0,002	
9) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,002	0,0005	0,0005	0,0005	0,002	0,0009
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,0005	0,0005	0,002	0,0003	0,0005	0,001	0,001	0,0005
11) wapń (Ca)	0,002	0,005	0,010	0,002	0,01	0,005	0,01	0,02	0,005	0,002
12) magnez (Mg)	0,001	0,005		0,001	0,005					0,001
13) sód (Na)			<0,02	0,02	0,02		wg przep. [3]		0,05	0,02
14) arsen (As)	0,0002	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,0006	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0003
15) cyjanki (CN)										0,0005
16) amon (NH_4)									0,0002	

[1]) Po wysuszeniu.

[2]) Siarczany (SO_4). Zawartość innych związków siarki (S, SO_3 i S_2O_3) bada się wg przepisu: 1 ml 5-proc. roztworu K_2CO_3 wlewa się do 10 ml 0,1n $AgNO_3$. Powinien powstać żółtawobiały osad, nie ciemniejący (tzn. taki, który nie szarzeje, brunatnieje lub czernieje) po ogrzaniu do temp. 60—70 °C.

[3]) 20-proc. roztwór wprowadza się na druciku platynowym (w uszku, czyli ezie) do płomienia palnika. Żółte zabarwienie nie powinno być intensywniejsze od zabarwienia otrzymywanego przy badaniu roztworu zawierającego 0,2 mg Na^+ w 1 ml.

Otrzymywanie [1]

1) 200 g K_2CO_3 (cz.) rozpuszcza się w 500 ml wody, sączy, odparowuje do obj. 350 ml i chłodzi do temp. 65 °C. Kryształy $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$ odsącza się i suszy, a z ługu pokrystalicznego przez dalsze odparowywanie i krystalizację uzyskuje się nowe porcje kryształów.

Łącznie uzyskuje się ok. 100 g preparatu ch. cz. lub cz. d. a.

2) W celu zupełnego usunięcia chlorków 15—20-proc. roztwór K_2CO_3 poddaje się elektrolizie przy użyciu elektrod srebrnych (anoda o powierzchni 154 cm^2). Przy objętości elektrolitu 2 l i napięciu 0,8—1,3 V gęstość anodowa wynosi 0,02—0,03 mA/cm^2, a czas elektrolizy 50—60 godz. Koniec oczyszczania poznaje się po znacznym poczernieniu anody (tworzenie się Ag_2O). Zawartość Cl^- spada np. z 1,6—1,8% do 0,000%. W celu usunięcia Ag^+ roztwór poddaje się elektrolizie przez godzinę prądem o napięciu 6 V przy użyciu elektrod platynowych. Roztwór sączy się, odparowuje i krystalizuje jak wyżej.

Anodę srebrną regeneruje się przez prażenie w temp. 700 °C.

3) K_2CO_3 można też uzyskać przez ogrzewania $KHCO_3$.

Badanie czystości bezw. K_2CO_3 (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość K_2CO_3. 3 g preparatu po wysuszeniu (p. próba 2) rozpuszcza się w 50 ml wody i miareczkuje 1 n HCl w obecności błękitu bromofenolowego. 1 ml 1 n HCl = 0,0691 g K_2CO_3.

2. Straty prażenia. 3 g K_2CO_3 ogrzewa się przez 15 min w temp. 300 °C. Strata masy nie powinna przekraczać 60 mg.

3. Roztwór. Roztwór wolny zawierający 25 g K_2CO_3 w 500 ml powinien być klarowny i bezbarwny.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 2 g K_2CO_3 w 40 ml wody i dodaje 10 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie może być większa niż w próbie kontrolnej z 0,1 mg Cl^-.

5. Siarczany. 5 g K_2CO_3 rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 20 ml 5 n HCl i 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i odstawia na 6 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

6. Azotany. Do roztworu 1 g K_2CO_3 w 10 ml 5 n H_2SO_4 dodaje się 1 ml roztworu indyga (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie może zniknąć całkowicie.

7. Fosforany. 2 g K_2CO_3 rozpuszcza się w 10 ml wody w platynowej parownicy, zobojętnia 5 n H_2SO_4 (ok. 6 ml), dodaje jeszcze 2 ml tego kwasu i rozcieńcza do 40 ml. Do 20 ml (resztę pozostawia się do próby na krzemiany) roztworu dodaje się 2 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml odczynnika A i B na fosforany (PO_4^{3-}) (str. 150) i wstawia na 10 min do łaźni wodnej o temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego 21 ml wody i 0,01 mg PO_4^{3-}, do którego dodano 3 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml odczynnika A i B na fosforany i który przez 10 min ogrzewano do temp. 60 °C.

8. Krzemiany. Do 2 ml roztworu z poprzedniej próby dodaje się 20 ml wody. 1 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml odczynnika A i B na fosforany (str. 150) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia 21 ml wody zawierającej 0,005 mg SiO_2, do której dodano 1 ml 5 n H_2SO_4 i po 1 ml obu odczynników na fosforany i którą ogrzewano przez 10 min do temp. 60 °C.

9. Żelazo. 1 g K_2CO_3 rozpuszcza się w 7 ml wody, dodaje 4 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylowego

[1] Kariakin i Angiełow, str. 201.

(1 obj. : 1 obj.), silnie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie górnej warstwy nie może być ciemniejsze od zabarwienia takiej warstwy w roztworze przyrządzonym podobnie, lecz zawierającym 0,01 mg Fe^{3+} zamiast preparatu.

10. Metale ciężkie. 1 g preparatu rozpuszcza się w 4 ml 5 n HCl, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 40 ml i dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Nie powinno być zmętnienia, a zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto 0,02 mg Pb^{2+} i 0,01 mg Fe^{3+} zamiast preparatu.

11. Wapń i magnez. 5 g preparatu rozpuszcza się w 85 ml wody i 15 ml 5 n HCl, gotuje przez 5 min, chłodzi i zobojętnia 5 n NaOH do pH równego 7,0 (ok. 0,5 ml). Dodaje się 0,1 mg Mg^{2+} i boranowy roztwór buforowy (ok. 2 ml), doprowadzając pH do wartości 10,6. Następnie dodaje się 0,1 ml 0,5-proc. czerni eriochromowej T (p. str. 420) i wstrząsając powoli miareczkuje 0,01 m EDTA (mikrobiureta!) do czysto niebieskiego zabarwienia. Powinno się zużyć maks. 1,0 ml 0,01 m EDTA.

12. Arsen. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 16 ml stęż. HCl (zawierającego 1 ml bromu i 3 g KCl w 1 l) i kilka kropli 33-proc. $SnCl_2$ (w celu usunięcia nadmiaru Br_2) i oznacza As (str. 244). Plama powinna odpowiadać maks. 0,005 mg As.

13. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

14. Amon. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 45 ml wody, dodaje się 8 ml stęż. HCl, gotuje w celu usunięcia CO_2 chłodzi i dodaje 2 ml 5 n NaOH (wolnego od N) i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+ po dodaniu 2 ml 5 n NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera.

Potasowy węglan kwaśny

$KHCO_3$

(Wodorowęglan potasowy)

Kalium bicarbonicum — Кислый углекислый калий, бикарбонат калия — Potassium bicarbonate, potassium hydrogen carbonate — Kaliumbicarbonat, Kaliumhydrogencarbonat

C. cz. 100,12

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 2,17, nie zmieniające się na powietrzu, rozkładające się po ogrzaniu do temperatury ok. 200 °C na K_2CO_3, CO_2 i H_2O. W 100 g wody rozpuszcza się 25,24 g $KHCO_3$ w temp. 5 °C, a 51,98 g — w temp. 50 °C. W alkoholu prawie nierozp. (0,05%). W roztworze wodnym hydrolizują.

Gęstość roztworów wodnych (d^{15}) w zależności od stężenia (w % wag.) podano poniżej

% wag.	d^{15}	% wag.	d^{15}	% wag.	d^{15}
1	1,0058	4	1,0260	8	1,0534
2	1,0125	6	1,0396	10	1,0674

Wymagania techniczne

	ZN-60/MPCh/N-918		GOST 4143-48			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $KHCO_3$, min., %	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	99,5	
Pozostałość po prażeniu, %	69,0						69
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,002	0,005	0,02		0,02
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002[1]	0,005[1]	0,01[1]	0,005	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,003[2]	0,005[2]	0,01[2]	0,005	0,001
4) azotany (NO_3)	0,0005	0,001	0,0005[3]	0,001[3]	0,002[3]	0,002	0,0005
5) sole amonowe (NH_4)	0,001	0,002				0,0005	0,001
6) krzemiany (SiO_2)	0,006	0,01	0,01[4]	0,04[4]	0,1[4]	0,005	0,002
7) fosforany (PO_4)	0,0015	0,002	0,001	0,003	0,005	0,001	0,0005
8) węglan potasowy (K_2CO_3)	wg przep.[5]					1,0	wg przep.[5]
9) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,0005
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0003	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
11) glin (Al)	0,0008	0,002					0,0005
12) wapń (Ca)	0,0008	0,002	0,005	0,02	0,05		0,0005
13) magnez (Mg)	0,0005	0,003					
14) sód (Na)	[6]	[6]	wg przep.[7]			0,01	0,05
15) arsen (As)	0,0002	0,0004				0,0001	

Otrzymywanie

1) Do 50-proc. roztworu K_2CO_3 (techn.) wprowadza się[8] CO_2 dopóty, dopóki w próbce cieczy nie przestanie tworzyć się osad po dodaniu roztworu soli Mg (brak K_2CO_3). Już w czasie przepuszczania CO_2 częściowo wydziela się $KHCO_3$. Z pozostałego roztworu podczas odparowywania w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4 wydziela się dodatkowa ilość kryształów. Kryształy $KHCO_3$ przekrystalizowuje się: rozpuszcza się 100 g $KHCO_3$ w 200 ml wody o temp. 70 °C, sączy i przesącz powoli chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa 80-proc. alkoholem i suszy w strumieniu CO_2. Uzyskuje się ok. 50 g preparatu cz.

---

[1]) Chlorki i chlorany (Cl).
[2]) Siarka ogólna (SO_4).
[3]) Azot ogólny (N).
[4]) Kwas krzemowy i substancje strącalne amoniakiem.
[5]) 6 g $KHCO_3$ rozpuszcza się w 50 ml wody (wg Mercka w 40 ml) o temp. 10—15 °C i odmierza po 20 ml do dwu probówek. Do jednej z nich dodaje się 4 krople 0,04-proc. czerwieni fenolowej, a do drugiej — 4 krople 0,04-proc. błękitu tymolowego. W pierwszej probówce powinno pojawić się zabarwienie czerwone, a w drugiej — nie niebieskie, lecz najwyżej zielonkawożółte.
[6]) Dla obu gatunków „bez sodu" zawartość Na nie powinna przekraczać 0,01%.
[7]) Patrz odnośnik 3 (na str. 612) z tym, że do porównania bierze się roztwór zawierający 3 mg Na^+ w 10 ml.
[8]) Kariakin i Angiełow, str. 202.

2) Zupełnie czysty preparat otrzymuje się [1], gdy handlowy $KHCO_3$ (cz.) rozpuści się w wodzie o temp. 65—70 °C, przepuści CO_2, przesączy, jeszcze raz ogrzeje i przepuszczając CO_2 ochłodzi (lodem) do temp. 15 °C. Wydzieloną sól odsącza się, przemywa i suszy.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $KHCO_3$. 4 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i miareczkuje 1 n HCl, używając błękitu bromofenolowego jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,10012 g $KHCO_3$.

2. Azotany, fosforany, krzemiany, sód, arsen. P. badanie K_2CO_3 (str. 613).

3. Chlorki. 2 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HCl i postępuje dalej jak z K_2CO_3.

4. K_2CO_3. 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody wolnej od CO_2. pH nie powinno być większe niż 8,5.

5. Siarczany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 12 ml 5 n HCl i postępuje dalej jak z K_2CO_3.

6. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 6 ml wody, dodaje 5 ml 5 n HCl. zagotowuje i postępuje dalej jak z K_2CO_3.

7. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 5 n HCl i postępuje dalej jak przy badaniu K_2CO_3.

8. Amon. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 2 ml HCl, zagotowuje, chłodzi i postępuje dalej jak z K_2CO_3.

9. Substancje nierozp. (roztwór). Bada się jak K_2CO_3, biorąc 50 g preparatu.

Potasowy winian

$$K_2C_4H_4O_6 \cdot 0{,}5H_2O$$

Kalium tartaricum — Виннокислый калий, тартрат калия — Potassium tartrate — Kaliumtartrat

C. cz. 235,28

Własności

Białe, jednoskośne kryształy o gęstości 1,984 (20 °C), prawo- lub lewoskrętne, tracące wodę po ogrzaniu do temperatury ok. 170 °C i rozkładające się po ogrzaniu powyżej temp. 200 °C.

W 100 g wody rozpuszcza się 132 g bezw. soli w temp. 0 °C, 167 g — w temp. 30 °C, a 207 g — w temp. 60 °C. W alkoholu prawie nierozp.

Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) w zależności od stężenia (uwodnionej soli w % wag.) [2] podano poniżej

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
0,7056	1,00281	16,2734	1,10622	40,6297	1,29686
1,3297	1,00678	26,1245	1,17851	50,3892	1,38367
5,4261	1,03294	33,2204	1,23417	55,5574	1,43452
9,2027	1,05773				

[1]) K. O. Schmitt: *Z. anal. Chem.* **70**, 321, 337 (1927).
[2]) R. Přibram, C. Gliickmann, p. Gmelin, Nr systematyczny **22**, str. 958.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-53/MPCh/BP-20		GOST 3655-51		Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika po wysuszeniu min., %	99,5	99,0	99	99	99,0	99,4—100,5
pH 5-proc. roztworu					6,0—8,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) wilgoć	5,0	5,5				
2) wolny kwas ($H_2C_4H_4O_6$)	0,008	0,016				0,10[1]
3) wolna zasada (KOH)	0,006	0,012				0,02[2]
4) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,010
5) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,002	0,01	0,0005	0,002
6) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,02	0,005	0,005
7) fosforany (PO_4)	0,002	0,004	0,002	0,005	0,0005	0,002
8) sole amonowe (NH_4)	0,002	0,004			0,001	0,003[3]
9) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
10) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,0005	0,001
11) wapń (Ca)	0,004	0,008	0,002	0,005	0,005	0,005

Otrzymywanie [4]

Do zimnego roztworu $H_2C_4H_4O_6$ (cz.) powoli dodaje się roztwór KOH (cz.), aż próbka roztworu będzie miała pH równe 6,35 (błękit bromotymolowy). Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej i pozostawia do krystalizacji. Sól 3 razy przekrystalizowuje się z gorącej wody i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze do 40 °C do stałego ciężaru.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $K_2C_4H_4O_6$. Oznacza się jak $KNaC_4H_4O_6$ (str. 551). 1 ml 0,1 n H_2SO_4 = 0,01131 g $K_2C_4H_4O_6$.

2. Substancje nierozp. Bada się, jak podano na str. 551 z tym, że osadu może być maks. 2,0 mg.

3. Chlorki. Bada się, jak podano na str. 551 z tym, że do próby kontrolnej bierze się 0,02 mg Cl^-.

4. Wolny kwas, wolna zasada. Do roztworu 2 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 2 krople fenoloftaleiny. Różowe zabarwienie powinno zniknąć po dodaniu 0,15 ml 0,02 n HCl, a jeśli nie ma różowego zabarwienia, powinno się pojawić po dodaniu 0,5 ml 0,02 n NaOH.

5. Fosforany. W dużym tyglu platynowym praży się 1 g preparatu, pozostałość kruszy, dodaje 15 ml wody i 1 ml 30-proc. H_2O_2, gotuje przez kilka minut, zobojętnia 25-proc. H_2SO_4, dodaje jeszcze 2 ml kwasu, sączy i przesącz odparowuje do pojawienia się białych dymów. Rozcieńcza się do 20 ml, dodaje po 1 ml odczynnika A i B na PO_4^{3-} (str. 397) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Niebieskie

[1]) Jako $KHC_4H_4O_6$.
[2]) Jako K_2CO_3.
[3]) Jako NH_3.
[4]) D. C. Carpenter i G.L. Mack: *J. Am. Chem.* Soc. **56**, 311 (1934).

zabarwienie powinno być słabsze od zabarwienia roztworu kontrolnego, zawierającego w tej samej objętości 0,02 mg PO_4^{3-}, 2 ml H_2SO_4 i po 1 ml odczynnika A i B na PO_4^{3-}.

6. Siarczany. 2 g preparatu praży się w piecu elektrycznym dopóty, dopóki nie będzie prawie wolny od C, dodaje 20 ml wody i 2 ml 30-proc. H_2O_2, gotuje przez 5 min, dodaje 10 mg Na_2CO_3 i 5 ml HCl i odparowuje do sucha. Dla kontroli odparowuje się do sucha: 10 mg Na_2CO_3, 2 ml wody, 5 ml HCl i 0,1 mg SO_4^{2-}. Każdy osad rozpuszcza się w 10 ml gorącej wody, sączy, dodaje po 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$, miesza i odstawia na 15 min. Zmętnienie w próbie kontrolnej powinno być większe.

7. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu 0,03 mg NH_3.

8. Wapń. 2 g preparatu praży się w dużym tyglu platynowym dopóty, dopóki nie będzie prawie wolny od C, dodaje 10 ml wody i 5 ml HCl i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 7—8 ml gorącej wody, sączy i przemywa tak, aby mieć 10 ml roztworu. Do kontroli służy roztwór zawierający 0,1 mg Ca^{2+} i 0,7 g NaCl w 10 ml wody. Oba roztwory ogrzewa się do temperatury ok. 50 °C, dodaje po jednej kropli CH_3COOH i po 1 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$. Po 20 min roztwór kontrolny powinien być bardziej mętny.

9. Metale ciężkie. Do 10 ml roztworu wodnego, zawierającego 5 g preparatu w 50 ml, dodaje się 0,015 mg Pb^{2+}, rozcieńcza do 40 ml i dodaje po 1 ml 1 n HCl i wody (roztwór A). Do pozostałych 40 ml roztworu preparatu dodaje się 2 ml HCl (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

10. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w wodzie, dodaje 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Potasowy winian kwaśny

$KHC_4H_4O_6$

(Wodorowinian potasowy, kamień winny)

Kalium bitartaricum, Cremor tartari — Кислый виннокислый калий, битартрат калия — Potassium hydrogen tartrate (bitartrate), cream of tartar — Kaliumbitartrat, Kaliumhydrogentartrat, Weinstein

C. cz. 188,18

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy lub biały proszek o gęstości 1,984 (15—18 °C), dający się przechowywać bez zmiany. W wodzie mało rozp.: roztwór nasycony w temp. 0 °C jest 0,23-proc. W temp. 100 °C w 100 g wody rozpuszcza się 6,9 g soli. Rozpuszczalność w alkoholu jest jeszcze mniejsza i szybko maleje ze wzrostem stężenia alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-54/C-80061		GOST 3654-51		B.D.H.	Merck	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	(1961) zur Anal.	
Zawartość $KHC_4H_4O_6$ min., %	99,5	98,0	99	98	99,9		99,7—100,2
pH 5-proc. roztworu					3,5—4,0		
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp. w NH_4OH	0,01	0,02				0,01	0,010
2) substancje nierozp. w rozc. HCl			0,005	0,01			
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,001	0,0005	0,002
4) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,005	0,01	0,01	0,02	0,010
5) fosforany (PO_4)	0,005	0,01				0,005	0,001
6) amon (NH_4)	0,01	0,02	0,01	0,05		0,002	0,010(NH_3)
7) metale ciężkie(Pb)	0,001	0,002	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001
8) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,002	0,005	0,001	0,0002	0,001
9) wapń (Ca)	0,005	0,01				0,005	0,005
10) sód (Na)						0,03	0,02
11) wilgoć					0,1		[1]

Otrzymywanie [2]

Do zimnego roztworu $H_2C_4H_4O_6$ (cz.) powoli wlewa się, mieszając przy tym, obliczoną ilość roztworu KOH (cz.). Wykrystalizowaną sól odsącza się, przemywa zimną wodą, 3 razy przekrystalizowuje z gorącej wody, suszy w temp. 100 °C i przechowuje w eksykatorze nad P_2O_5.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $KHC_4H_4O_6$. Z 1 g preparatu suszonego przez 2 godz w temp. 105 °C odważa się ok. 0,7 g, rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody i miareczkuje 0,1 n NaOH w obecności fenoloftaleiny. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,018818 g $KHC_4H_4O_6$.

2. Substancje nierozp. w NH_4OH. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i 30 ml NH_4OH, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Nie powinno go być więcej niż 1,0 mg.

3. Subst. rozp. w C_2H_5OH. 2 g sproszkowanego preparatu wstrząsa się przez 5 min z 20 ml alkoholu, pozostawia na 30 min, wstrząsa i sączy przez suchy sączek. 10 ml przesączu odparowuje się i suszy przez 30 min w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 1,0 mg.

4. Chlorki. Do 1 g preparatu w 20 ml wody i 3 ml HNO_3 dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu 0,02 mg Cl^-.

5. Fosforany. Oznacza się , jak podano na str. 617, biorąc jednak 2 g preparatu i dodając 25 ml wody i 2 ml 30-proc. H_2O_2 do pozostałości po wyprażeniu.

6. Siarczany. Bada się, jak podano na str. 618.

---

[1] Oprócz tego substancje rozp. w alkoholu maks. 0,10%.

[2] D. C. Carpenter i G. L. Mack: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 311 (1934).

7. *Amon.* 1 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml ciepłej wody i chłodzi. 40 ml cieczy przenosi się do kolby destylacyjnej, dodaje 10 ml 10-proc. NaOH i oddestylowuje ok. 40 ml do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl. Destylat rozcieńcza się do 50 ml i dodaje po 2 ml 10-proc. NaOH i odczynnika Nesslera. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, zawierającej w tej samej objętości: 0,02 mg NH_3, 4 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera.

8. *Wapń.* Bada się, jak podano na str. 618.

9. *Metale ciężkie.* Do 4 g preparatu dodaje się 25 ml ciepłej wody i tyle NH_4OH, aby preparat rozpuścił się. Dodaje się 2 krople fenoloftaleiny i 36-proc. CH_3COOH do odbarwienia oraz 5 kropli nadmiaru. Chłodzi się i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Pozostałe 30 ml rozcieńcza się do 40 ml (roztwór B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

10. *Żelazo.* Do 2 g preparatu dodaje się 25 ml wody, 3 ml HCl, 3 krople HNO_3 i gotuje przez 1 min. Chłodzi się, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu 0,02 mg Fe^{3+}.

11. *Sód.* 1 g preparatu praży się w tyglu platynowym, pozostałość rozpuszcza w 20 ml wody, dodaje 1 ml HCl i sączy. Przesącz badany na druciku platynowym nie powinien wyraźnie barwić na żółto bezbarwnego płomienia gazowego.

Potasowy wodorotlenek

KOH

(Potaż żrący)

Kalium hydroxydatum (hydricum, oxydatum hydricum, causticum) — Гидрат окиси калия, гидроокись калия, едкое кали — Potassium hydroxide, caustic potash — Kaliumhydroxyd, Aetzkali

C. cz. 56,109

Własności

Biała, krystaliczna masa, silnie żrąca, o gęstości 2,12 (25 °C), tt. 360,4 ± ± 0,7 °C i tw. 1324 °C. Na powietrzu chciwie pochłania wilgoć i CO_2. Dlatego stosowana jest do osuszania gazów. Tworzy też wodziany ($KOH \cdot 4\,H_2O$ o tt. —32,7 °C, $KOH \cdot 2\,H_2O$ istniejące w zakresie temp. —32,7 do 35,5 °C, (tt.), $KOH \cdot 1{,}5\,H_2O$ — w zakresie 27,27 i 33,43 °C oraz $KOH \cdot H_2O$ — powyżej 33,43 °C, tt. 143 °C). W 100 g wody [1] rozpuszcza się 95,3 g KOH w temp. 0 °C, 111,4 g w temp. 20 °C, 136,4 — w temp. 40 °C, 147 g — w temp. 60 °C, 160 g — w temp. 80 °C, 178 g — w temp. 100 °C.

Dobrze rozp. w alkoholach (np. 100 ml nasyconego roztworu metanolowego w temp. 28 °C zawiera 40,3 g, a 100 ml nasyconego roztworu etanolowego — 29,0 g w temp. 28 °C), nierozp. w acetonie.

[1]) Gęstość roztworów wodnych KOH p. Poradnik, str. 134.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-62/MPCh/OE-5117		GOST 4203-48			B. D. H.	Merck
	Cz d. a.[1]	Cz.[2]	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal. (reinst)
Zawartość KOH min., %	85,0	85,0	82	82	80	85	86
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) węglan potasowy (K_2CO_3)	1,5	1,5	1	2	4	2,0	1
2) chlorki (Cl)	0,004	0,01	0,005	0,01	0,025	0,01	0,0005
3) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,005	0,01	0,03	0,005	0,0005
4) fosforany (PO_4)	0,001	0,003	0,003	0,005	0,01	0,001	0,0005
5) kwas krzemowy (SiO_2)	0,005	0,01	0,01	0,02	0,1	0,01	0,005
6) azotany (NO_3)	0,001	0,001				0,002	
7) sole amonowe (NH_4)						0,001	
8) azot całkowity (N)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001		0,0003
9) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,003	0,003	0,003	0,001	0,0005
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,0005
11) wapń (Ca)	0,001	0,003	0,006	0,012	0,03		0,001
12) cynk (Zn)						0,002	
13) substancje strącalne $NH_4OH(R_2O_3)$	0,005	0,02	0,01	0,02	0,1		
14) glin (Al)						0,005	0,001
15) arsen (As)						0,0001	

Otrzymywanie

1) Zupełnie czysty KOH można otrzymać z metalicznego potasu działaniem pary wodnej.

2) Czysty KOH można otrzymać [3] przez elektrolizę K_2CO_3. W tym celu w słoju o wysokości 18 cm i średnicy 40 cm umieszcza się na dnie trójkątną płytkę szklaną, na której stawia się cylindryczną rurę o średnicy 24 cm i wysokości 40 cm. W cylindrze umieszcza się anodę w postaci 3 krążków srebrnych o średnicy 20 cm, umieszczonych jeden nad drugim na srebrnym drucie. Do zewnętrznego naczynia wlewa się rtęć (cz.) przedestylowaną (ok. 9 kg), tak aby cylinder był w niej zanurzony co najmniej na 1,5—2 cm, a następnie 1,5 l wody destylowanej i wprowadza drut niklowy lub blachę (katoda), zanurzając je w rtęci. Do cylindra wlewa się 470 ml roztworu zawierającego 130 g K_2CO_3, wprowadza anodę w ruch obrotowy (60 obrotów na minutę) i włącza prąd o natężeniu 20—22 A i napięciu 3—5 V. Stopniowo można podwyższać napięcie do 8—9 V. W ciągu pierwszych 3 godz natężenie prądu spada do 0,2—0,1 A. Elektrolizę prowadzi się jeszcze przez 1 godz, zlewa lewarem roztwór KOH do srebrnej parownicy i przerywa dopływ prądu. Roztwór w parownicy oparowuje się, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, i uzyskuje 100 g KOH (wydajność 97%).

3) W celu oczyszczenia techn. KOH dodaje [3] się do niego trzykrotną ilość alkoholu, po kilku dniach zlewa klarowny roztwór znad osadu i syropowatej

[1]) Takie same (dla tego gatunku) są wymagania wg TWT/POCh/Tow/9/60.

[2]) Wymagania techniczne dla tego gatunku wg TWT/POCh/Tow/6/60 różnią się od powyższych tym, że K_2CO_3 może być do 1,0%, substancji strącalnych amoniakiem do 0,003% i sodu (Na) do 0,05%.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 175.

masy, oddestylowuje alkohol, a resztę alkoholu usuwa, odparowując w srebrnej parownicy do stopienia się KOH. Dalsze oczyszczanie prowadzi się, jak podano w metodzie 4.

4) Mniej czysty preparat można uzyskać [1] z $Ba(OH)_2$ i K_2SO_4. W tym celu 300 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (cz.) rozpuszcza się w 1 l wody w żelaznej parownicy i dodaje gorący, stęż. roztwór 120 g K_2SO_4 (cz.), aż kropla sklarowanego roztworu nie będzie tworzyć osadu ani z H_2SO_4, ani z $Ba(OH)_2$. Ciecz szybko sączy się przez sączek fałdowany i przesącz małymi porcjami możliwie szybko odparowuje w srebrnej parownicy, aż KOH roztopi się. Ciekłą masę przelewa się do dużej srebrnej lub niklowej parownicy, którą tak się przechyla, aby masa zastygła tworząc warstwę jednakowej grubości. Skorupę tę rozdrabnia się i jeszcze gorącą umieszcza w słoju z gumowym korkiem lub zwykłym, który zalewa się parafiną.

Badanie czystości (wg Rosina) [2]

Przyrządza się najpierw roztwór R: szybko odważa się 50 g KOH ± 0,1 g, rozpuszcza w wodzie wolnej od CO_2, chłodzi i rozcieńcza dokładnie do 500 ml.

1. Zawartość KOH oraz węglanów. 25 ml roztworu R rozcieńcza się do 200 ml zimną wodą wolną od CO_2, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$, zatyka kolbkę, czeka 5 min, po czym dodaje 3 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkuje 1 n HCl do zaniku różowego zabarwienia. Następnie dodaje się 2 krople oranżu metylowego i dalej miareczkuje do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. Liczba mililitrów kwasu, zużyta w drugim miareczkowaniu, odpowiada zawartości K_2CO_3. Liczba mililitrów z pierwszego miareczkowania odpowiada zawartości KOH. 1 ml 1 n HCl = 0,05611 g KOH, 1 ml 1 n HCl = 0,06910 g K_2CO_3.

2. Chlorki. 2,0 ml roztworu R rozcieńcza się 15 ml wody, dodaje 1 ml stęż. HNO_3, chłodzi i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

3. Związki azotu. Rozcieńcza się 20 ml roztworu R 40 ml wody wolnej od NH_3, dodaje 1 g sproszkowanego stopu Devardy i pozostawia na 2 godz, zabezpieczając przed stratą lub pobraniem NH_3. Powoli oddestylowuje się 40 ml cieczy do 5 ml wody zawierającej kroplę rozc. HCl, rozcieńcza do 50 ml, dodaje 1 ml roztworu R i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy w ten sam sposób postąpi się z 0,01 mg N (0,04 mg NH_4Cl) i 10 ml roztworu R zamiast z 20 ml roztworu R.

4. Fosforany. 10 ml roztworu R lekko zakwasza się 25-proc. H_2SO_4, dodaje 2 ml nadmiaru kwasu i odparowuje w platynowej parownicy do pojawienia się dymów H_2SO_4. Ostrożnie dodaje się 20 ml wody, sączy, do przesączu dodaje po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-} (str. 397) i przez 10 min ogrzewa się do temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości (końcowej) 0,02 mg PO_4^{3-}, 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-}.

5. Siarczany. Do 20 ml roztworu R dodaje się 4 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 15 ml wody i dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w próbie kontrolnej zawierającej 0,1 mg SO_4^{2-}, 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$ w tej samej (końcowej) objętości.

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 175.

[2]) Wymagania Rosina są zgodne z ZN-62/MPCh/OE-5117 dla gatunku cz. z tą różnicą, że K_2CO_3 może być do 2,0%, zamiast Ca podaje zawartość sodu (Na), dochodzącą do 0,05%, a metale ciężkie oznacza jako Ag, ponadto fosforanów może być do 0,001%.

6. *Substancje strącalne amoniakiem i krzemionka.* Ostrożnie dodaje się mieszaninę 12 ml H_2SO_4 i 15 ml wody do 100 ml roztworu R, odparowuje i ogrzewa do wydzielenia się obfitych białych dymów (przez 2—3 min). Chłodzi się, osad rozpuszcza w 130 ml gorącej wody i lekko alkalizuje amoniakiem, posługując się czerwienią metylową. Ogrzewa się do wrzenia, sączy, osad przemywa gorącą wodą i praży w zważonym tyglu platynowym do stałego ciężaru. Wyprażonego osadu nie powinno być więcej niż 2,0 mg. Do osadu dodaje się 5 kropli stęż. H_2SO_4 i 5 kropli stęż. HF, odparowuje i praży do stałego ciężaru. Strata masy odpowiada krzemionce (SiO_2) i nie powinna przekraczać 1,0 mg.

7. *Metale ciężkie.* Do 25 ml roztworu R dodaje się 5 ml stęż. HNO_3. Odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 20 ml wody, dodaje 1 kroplę fenoloftaleiny i 0,1 n NaOH do pojawienia się różowego zabarwienia. Następnie dodaje się 2 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 50 ml. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 0,03 mg Ag^+ i rozcieńcza do 40 ml (roztwór A). Do roztworu A i do pozostałych 40 ml roztworu (B) wlewa się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

8. *Żelazo.* Do 10 ml roztworu R dodaje się 3 ml stęż. HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

9. *Sód.* Zobojętnia się 1 ml roztworu R za pomocą HCl, rozcieńcza do 5 ml i bada na druciku platynowym w płomieniu palnika. Nie powinno być żółtego zabarwienia płomienia.

Potasowy żelazicyjanek

$K_3[Fe(CN)_6]$

(Sześciocyjanożelazian-(III) potasowy)

Kalium ferricyannatum (albo borussicum rubrum) — Железосинеродистый калий, гексацианоферрат(III) калия, красная кровяная соль — Potassium ferricyanide, red prussiate of potash — Kaliumheksacyanoferrat(III), Kaliumferricyanid, rotes Blutlaugensalz

C. cz. 329,26

Własności

Ciemnoczerwone, jednoskośne, pryzmatyczne kryształy o gęstości 1,894 (17 °C). Roztarte na proszek są barwy żółtej podobnie jak w roztworze, który jest nietrwały. Substancja ta dobrze rozpuszcza się w wodzie, w alkoholu — mało. Jest silnym utleniaczem (w środowisku alkalicznym). W 100 g wody rozpuszcza się: 29,9 g soli w temp. 0 °C, 46,0 g w temp. 20 °C, 59,5 g w temp. 40 °C, 70,9 g w temp. 60 °C, 81,8 g w temp. 80 °C i 91,6 w temp. 100 °C. Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) w zależności od stężenia (w % wag.) [1] podano w poniższym zestawieniu

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
1	1,0034	6	1,0314	12	1,0656	18	1,1030
2	1,0090	8	1,0427	14	1,0789	20	1,1150
4	1,0201	10	1,0542	16	1,0910		

[1] D'Ans i Lax, str. 804.

$K_3[Fe(CN)_6]$ działaniem rozc. H_2SO_4 rozkłada się (po ogrzaniu) *z wydzieleniem HCN!* Podczas prażenia rozkłada się *z wydzieleniem* $(CN)_2$. *Trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 4206-48[1]			B.D.H.	Merck	Rosin
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	
Zawartość $K_3Fe(CN)_6$ min., %	99	99	99	99		(99)
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,02		0,005	0,010
2) żelazocyjanki $[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,05	0,05	0,1	0,005	0,025	0,05
3) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,04	0,02	0,01	0,010
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,02	0,005	0,005	0,010

Otrzymywanie

1) Z $K_4[Fe(CN)_6]$ w obecności HCl działaniem Cl_2, $KMnO_4$ lub innych silnych utleniaczy. Np. rozpuszcza się[2] 26 g $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ w 200 ml zimnej wody, dodaje 8 ml stęż. HCl i powoli wlewa roztwór 2 g $KMnO_4$ w 300 ml wody. Utlenianie jest zakończone, gdy kropla roztworu daje z roztworem $FeCl_3$ tylko brunatnoczerwone zabarwienie, a nie osad. Kwas zobojętnia się za pomocą $CaCO_3$, lub $BaCO_3$, roztwór sączy i odparowuje na łaźni wodnej. Pierwsza frakcja kryształów jest czysta.

2) Z techn. $K_3[Fe(CN)_6]$. 130—135 g techn. $K_3[Fe(CN)_6]$ rozpuszcza się[3] w 350 ml wody, mieszając i ogrzewając najwyżej do temp. 70 °C. Sączy się, przesącz chłodzi i odsącza wydzielone kryształy, przemywa je i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 50 g preparatu cz. d. a. (37—38%). Wykorzystując ług pokrystaliczny do rozpuszczania nowych porcji soli można wydajność podwyższyć do 80—90%.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $K_3Fe(CN)_6$. 0,7 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 3 g KJ, 1 kroplę lod. CH_3COOH i roztwór 1,5 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ w 10 ml wody. Kolbkę zatyka się, miesza, odstawia na 30 min i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi pod koniec miareczkowania. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}032926$ g $K_3[Fe(CN)_6]$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody i ogrzewa na łaźni wodnej przez 15 min. Sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Żelazocyjanki. Do 400 ml wody dodaje się 20 ml 10-proc. H_2SO_4 i 0,1 n $KMnO_4$ kroplami, aż różowe zabarwienie utrzyma się przez 30 sek. W tym roztworze rozpuszcza się 4 g preparatu i dodaje 0,1 ml 0,1 n $KMnO_4$ Roztwór powinien mieć różowe zabarwienie w porównaniu z podobnym roztworem preparatu bez $KMnO_4$.

---

[1] Ze zmianami z IV. 1954. Identyczne są wymagania wg PN-/C-80018, dla gatunków cz. d. a. i cz. z tym, że gatunek cz. powinien zawierać co najmniej 98,5% $K_3[Fe(CN)_6]$.

[2] Vanino, t. I, str. 399.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 179.

4. *Chlorki.* Rozpuszcza się 1 g preparatu w 75 ml wody, dodaje roztwór 1,3 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (wolnego od chlorków) w 25 ml wody, miesza i pozostawia na 15 min. Dekantuje się 20 ml klarownej cieczy, dodaje 2 ml stęż. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w roztworze kontrolnym, zawierającym (w tej samej końcowej objętości) 0,02 mg Cl^-, 2 ml HNO_3, 1 ml $AgNO_3$ i tyle roztworu $CuSO_4$, aby uzyskać takie zabarwienie jak w badanym roztworze.

5. *Siarczany.* Rozpuszcza się 5 g preparatu w 100 ml wody bez ogrzewania, sączy i do przesączu dodaje 5 kropli lod. CH_3COOH i 5 ml 12-proc. $BaCl_2$. W ciągu 10 min nie powinno być zmętnienia.

Potasowy żelazocyjanek

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

(Sześciocyjanożelazian-(II) potasowy)

Kalium ferrocyanatum (albo borussicum flavum) — Железисто-синеродистый калий, гексацианоферрат (II) калия, желтая кровяная соль — Potassium ferrocyanide, yellow prussiate of potash — Kaliumheksacyanoferrat(II), Kaliumferrocyanid, gelbes Blutlaugensalz

C. cz. 422,41

Własności

Żółte, tetragonalne kryształy o $d^{17} = 1{,}85$; tracą wodę i przechodzą w biały proszek po ogrzaniu do temp. 100 °C. Podczas prażenia rozkładają się na szereg produktów, a między innymi na $(CN)_2$. Rozp. w wodzie, nierozp. w alkoholu. W 100 g wody rozpuszcza się 15,0 g bezwodnej soli w temp. 0 °C, 28,0 g — w temp. 20 °C, 42,7 g — w temp. 40 °C, 56,0 g — w temp. 60 °C, 68,9 g — w temp. 80 °C i 82,7 g — w temp. 100 °C.

Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) w zależności od stężenia substancji bezw. (w % wag.) [1] podano w poniższym zestawieniu

%	d^{20}	%	d^{20}	%	d^{20}	%	d^{20}
1	1,0051	6	1,0395	10	1,0678	14	1,0971
2	1,0119	8	1,0536	12	1,0823	16	1,1120
4	1,0256						

Wymagania techniczne

Gatunek	RN-57/MPCh/-1279[2]		GOST 4207-48			B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	99,0				99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02		0,01
2) chlorki (Cl)	0,005	0,008	0,005	0,01	0,02	0,02	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,005	0,005
4) węglany (CO_3)	0,002	0,01	0,01	0,01	0,02		0,002

[1] D'Ans i Lax, str. 804.

[2] Projekt PN wprowadza następujące zmiany: dla gatunku cz. d. a.: do 0,005% substancji nierozp. w H_2O, a dla gatunku cz.: maks. po 0,02% Cl, SO_4 i CO_3.

Otrzymywanie [1]

1) 110 g techn. $K_4[Fe(CN)_6]$. $3H_2O$ rozpuszcza się w 150 ml wody, roztwór odparowuje do gęstości 1,2, dodaje 0,1 g węgla aktywowanego, miesza i po sklarowaniu się cieczy w ciągu 10 min sączy. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy odsącza się, przemywa 5 ml wody i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 70—73 g preparatu cz. d. a.

Jeśli przerabia się większą ilość soli techn., dobrze jest wykorzystać ług pokrystaliczny. W tym celu 75 g soli rozpuszcza się w 100 ml ługu pokrystalicznego i 30 ml wody. Przed krystalizacją należy usunąć jony SO_4^{2-}, dodając odpowiednią ilość roztworu $Ba(OH)_2$ i odsączając osad $BaSO_4$.

2) Bardzo czysty preparat można także otrzymać, dodając alkoholu do roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$. Wydzielone drobne kryształki odsącza się, przemywa alkoholem i suszy w temp. pokojowej do stałego ciężaru.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 200 ml wody, dodaje 10 ml H_2SO_4 (1,84) i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ do zmiany barwy z żółtozielonej w żółtoczerw. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}042241$ g $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

2. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być maks. 1 mg.

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 87,5 ml wody, dodaje 12,5 ml 10-proc. $CuSO_4$, wstrząsa, po 15 min sączy przez sączek nie zawierający chlorków. Do 20 ml przesączu dodaje się po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

4. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 0,3 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Po upływie 3 godz zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

5. Węglany. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wygotowanej wody. Po dodaniu 15 ml 25-proc. HCl oddestylowuje się ok. 5 ml cieczy (uwaga na HCN!) do odbieralnika zawierającego 5 ml 5-proc. wody barytowej i 5 ml wody. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie tak samo wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g CO_2 (co odpowiada $3{,}25 \cdot 10^{-4}$ g Na_2CO_3).

Pumeks

Pumex — Пемза — Pumice — Bimsstein

Własności

Lekka, twarda, szorstka, porowata, szara masa pochodzenia wulkanicznego.

Wymagania techniczne [2]

Według BTU MXП 3421-52 preparat może zawierać do 0,4% substancji rozp. w HCl, do 0,01% chlorków (Cl) i do 0,05% żelaza (Fe).

[1] Kariakin i Angiełow, str. 178.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 444.

Oczyszczanie do celów laboratoryjnych [1]

1) 200 g zmielonego pumeksu zalewa się 500—600 ml wody, silnie wstrząsa i pozostawia na 1 godz. Następuje rozwarstwienie się, tworzy się ciemnoszara warstwa ciężkich cząstek mineralnych i lekka, jasna warstwa pumeksu. Tę ostatnią zdejmuje się i ponownie wstrząsa z wodą, a jeśli utworzy się ciemna warstwa, to czynność tę powtarza się.

Następnie pumeks zalewa się 80 ml wody królewskiej, sporządzonej z techn. HCl i techn. HNO_3 i ogrzewa pod wyciągiem do temp. 80—90 °C, mieszając mechanicznie. Po upływie 1—1,5 godz dodaje się 100—200 ml wody i gdy pumeks opadnie, zlewa się ciecz i jeszcze raz oczyszcza wodą królewską. Przemywa się 2 razy wodą, oczyszcza czystym HCl tak samo jak wodą królewską i przemywa 5 razy gorącą wodą w celu usunięcia Fe^{3+} i Cl^-. Sączy się przez płótno, a gdy woda ścieknie, suszy się i przez 2 godz praży w temp. 450 °C. W wyższej temperaturze barwi się na kolor żółtoczerwony. Uzyskuje się 125—130 g.

2) Ziarnisty pumeks, stosowany jako katalizator w niektórych syntezach, najpierw ogrzewa się w piecu rurowym w atmosferze chloru w temp. 300 °C (*wyciąg!*). Chlor przepuszcza się z szybkością 100—150 ml/min, a temperaturę w ciągu 4 godz stopniowo podwyższa do 900 °C. Następnie przerywa się strumień Cl_2, otwiera rurkę z pumeksem, praży dalej przez 20—30 min i chłodzi. Ze 100 g uzyskuje się 70—73 g wyprażonego pumeksu, który w zlewce zalewa się 700—800 ml HCl (1,19) i gotuje pod wyciągiem przez 40—50 min. Czynność tę powtarza się jeszcze raz, po czym pumeks przemywa się 4 razy wodą, suszy i praży przez 2 godz w temp. 800—900 °C. Uzyskuje się preparat z zawartością 72,7—74,4% SiO_2.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 444.

Rtęciawy azotan

$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Hydrargyrum nitricum oxydulatum — Азотнокислая закисная ртуть, нитрат ртути (I) — Mercurous nitrate — Quecksilber (I)-nitrat

C. cz. 561,22

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o słabym zapachu HNO_3, $d^4 = 4{,}79$ i tt. ok. 70 °C (z rozkładem). Ogrzane do wyższej temperatury rozkładają się na HgO i NO_2. Sól ta w wodzie rozpuszcza się, lecz ulega hydrolizie, tworząc sól zasadową. Łatwo rozpuszcza się w wodzie zakwaszonej HNO_3. Na powietrzu powoli utlenia się [1]. Pod działaniem amoniaku lub alkaliów czernieje. *Trująca.*

Wymagania techniczne

	PN-56/C-80082		GOST 4521-48			B.D.H.	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	
Zawartość[2]) min., %	77—75		99	98	97	97	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nielotne	0,02	0,05	0,005	0,02	0,05	0,05	0,020
2) siarczany (SO_4)						0,01	0,010
3) substancje nierozp. w HNO_3	0,05	0,1	0,03	0,05	0,1		wg przep.
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001		0,001
5) inne metale ciężkie (Pb)							0,002
6) sole rtęciowe (Hg)	0,5	1	0,2	0,5	1		0,5

[1]) Dlatego do roztworów tej soli dodaje się nieco Hg.

[2]) PN podaje zawartość Hg, w pozostałych pozycjach podano zawartość $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Otrzymywanie [1]

W porcelanowej parownicy, umieszczonej pod wyciągiem, 150 g metalicznej rtęci zalewa się 150 ml HNO_3 (1,185; cz. d. a.) i pozostawia w ciemności na kilka dni w temperaturze nie przekraczającej 10—15 °C, z rzadka mieszając w celu usunięcia kryształów z powierzchni Hg.
Zachodzi reakcja

$$6\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg_2(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Następnie mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej w celu rozpuszczenia kryształów, zlewa ciecz znad Hg, sączy i powoli chłodzi do temp. 0 °C. Kryształy odsącza się i przemywa 2-proc. HNO_3, ług pokrystaliczny z wodą z przemywania i pozostałą rtęcią odparowuje się na łaźni wodnej do 1/3 objętości, sączy i poddaje krystalizacji jak poprzednio. Obie frakcje kryształów suszy się na pergaminowym papierze przez 3 godz i daje do słoja z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 150 g preparatu cz. d. a.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Do 0,8 g preparatu w kolbce dodaje się 5 ml 36-proc. CH_3COOH i 1 g CH_3COONa uprzednio rozpuszczonego w 5 ml wody. Następnie dodaje się 50 ml 0,1 n J_2 oraz 2 g KJ. Kolbkę zatyka się, pozostawia często wstrząsając, aż KJ rozpuści się, i nadmiar jodu miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,02806 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

2. Substancje nierozp. (i chlorki). 2 g preparatu należy rozpuścić w mieszaninie 10 ml 10-proc. HNO_3 i 10 ml wody. Roztwór powinien być bezbarwny i bez osadu.

3. Substancje nielotne. Praży się 5 g preparatu z 1 ml H_2SO_4. Osadu może być najwyżej 1,0 mg. Osad zachowuje się do próby 5.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w mieszaninie 10 ml wody i 2 ml CH_3COOH lod., dodaje 3 g drobno granulowanego cynku i pozostawia na 2 godz w temp. 50 °C, często wstrząsając. Sączy się i przemywa wodą tak, aby łącznie otrzymać 20 ml przesączu. Sporządza się roztwór kontrolny z 0,1 mg SO_4^{2-} i takich samych ilości tych samych odczynników; roztwór rozcieńcza się do 20 ml. Do obu roztworów dodaje się po 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie obserwowane po upływie 15 min w badanym roztworze nie powinno być większe od zmętnienia w roztworze kontrolnym.

5. Inne metale ciężkie. Osad z próby 3 odparowuje się z 2 ml HCl do sucha na łaźni wodnej. Dodaje się 1 ml 1 n HCl i 20 ml gorącej wody, ługuje przez 5 min i rozcieńcza do 50 ml (roztwór R). 10 ml roztworu R rozcieńcza się do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego, zawierającego 0,02 mg Pb^{2+} i 0,2 ml 1 n HCl.

6. Żelazo. Do 10 ml roztworu R (p. próba 5) dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$. 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie czerwone nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto 0,01 mg Fe^{3+}.

Sole rtęciowe. 1 g preparatu rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 5 ml wody i 5 kropli HNO_3 i rozcieńcza do 40 ml. Dodaje się 4 ml 10 proc. HCl, po upływie 15 min sączy, przemywa i przesącz rozcieńcza do 200 ml. Do 50 ml roztworu dodaje się 10 ml wody siarkowodorowej. Ściemnienie roztworu nie powinno być większe od pojawiającego się po dodaniu 10 ml wody siarkowodorowej do 50 ml wody zawierającej 1,7 mg $HgCl_2$.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 454; Vanino, t. I, str. 575.

Rtęciawy bromek

Hg_2Br_2

Hydrargyrum bromatum — Бромистая ртуть (I), бромид ртути (I) — Mercurous bromide — Quecksilber (I)-bromid, Quecksilberbromür

C. cz. 561,00

Własności

Białe, tetragonalne, bezwonne kryształy o gęstości 7,307, sublimujące w temp. 345 °C, w wodzie prawie nierozpuszczalne ($3{,}9 \cdot 10^{-6}$g w 100 g wody w temp. 25 °C). W alkoholu i eterze nierozp. Na świetle czernieją.

Wymagania techniczne wg WWT (1959)

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Hg_2Br_2 min., %	99,9	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nielotne	0,02	0,06
2) azotany (NO_3)	0,01	0,02
3) inne metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,0005
5) sole rtęciowe (Hg)	0,0005	0,001

Otrzymywanie [1]

125 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się w 1100 ml wody, do której dodano 15 ml HNO_3 (1,4; ch.cz.), a następnie wlewa się roztwór 75 g KBr w 150 ml wody. Strąca się biały osad, który następnego dnia przemywa się przez dekantację, odsącza i suszy w temp. 80 °C. Wszystkie te czynności należy wykonywać w zaciemnionym pomieszczeniu. Uzyskuje się 105—110 g (80%).

Badanie czystości (wg Kariakina i Angiełowa)

1. Rozpuszczalność. 0,5 g Hg_2Br_2 powinno po dodaniu kilku kropli bromu rozpuszczać się całkowicie w 5 ml alkoholu.

2. $HgBr_2$. Wstrząsa się 1 g preparatu z 10 ml wody i sączy. Do połowy przesączu dodaje się HNO_3 i $AgNO_3$ — nie powinno być zmętnienia (AgBr). Do drugiej połowy przesączu dodaje się wody siarkowodorowej — nie powinno być ściemnienia.

3. Odczyn wodnego ekstraktu. 1 g preparatu wstrząsa się z 10 ml wody i sączy. Przesącz powinien być obojętny względem lakmusu i fenoloftaleiny.

4. Substancje nielotne. Przy prażeniu 0,5 g preparatu nie powinien pozostać osad, który dałby się zważyć ($< 0{,}2$ mg).

[1] Kariakin i Angiełow, str. 456; Vanino, t. I, str. 579.

Rtęciawy chlorek

Hg_2Cl_2

(Kalomel)

Hydrargyrum chloratum (mite) — Хлористая ртуть (I), хлорид ртути (I), каломель — Mercurous chloride, calomel — Quecksilber (I)-chlorid, Quecksilberchlorür, Kalomel

C. cz. 472,09

Własności

Białe, tetragonalne, mikroskopijne kryształy o gęstości 7,15, sublimujące w temp. 383 °C. W zatopionej rurze topią się w temp. 525 °C. Na świetle ciemnieją. Czernieją pod działaniem amoniaku. W wodzie praktycznie nierozp. (2,3 mg w 1 l w temp. 20 ° C), nierozp. także w alkoholu, eterze i acetonie. Rozp. w gorących, stężonych HNO_3 i H_2SO_4.

Wymagania techniczne

	RN-57/MPCh/-1260[1]		B.D.H.	Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość Hg_2Cl_2 min., %	99,5	99	99,6	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nielotne	0,02	0,06	0,02	0,02
2) żelazo (Fe)	0,0005	0,0005		
3) inne metale ciężkie (Pb)	0,002	0,005		
4) sole rtęciowe (Hg)	0,0005	0,001	0,0005	0,01
5) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,01

Otrzymywanie [2]

Do roztworu 15 g NaCl (cz. d. a.) w 75—80 ml wody wlewa się mieszając roztwór 50 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ w 445 ml wody, do której dodano 8 ml HNO_3. Dla uniknięcia tworzenia się soli zasadowej należy roztwór $Hg_2(NO_3)_2$ wlewać do roztworu NaCl, a nie odwrotnie. Ciecz pozostawia się w ciemnym miejscu do opadnięcia osadu, zlewa roztwór znad osadu, wlewa zimną wodę i sklarowaną ciecz znowu dekantuje. Czynności te powtarza się tak długo, dopóki próbka wody z przemywania nie przestanie mętnieć z $AgNO_3$. Osad odsącza się i suszy.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Hg_2Cl_2. Do 1 g preparatu w kolbie z doszlifowanym korkiem dodaje się ochłodzoną mieszaninę 30 ml stęż. HCl i 20 ml wody. Dodaje się 5 ml $CHCl_3$ i wstrząsając powoli miareczkuje 0,05 m KJO_3, aż stała zawiesina całkowicie

[1] GOST 3203-46 (z uzupełnieniem z XII. 1952 r.) nie normuje zawartości Pb^{2+} i SO_4^{2-}. Inne wymagania są zgodne z RN.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 464; Vanino, t. I, str. 577.

się rozpuści i zniknie różowe zabarwienie w warstwie chloroformowej. 1 ml 0,05 m KJO_3 odpowiada 0,04721 g Hg_2Cl_2.

Reakcja: $2\,Hg_2Cl_2 + KJO_3 + 6\,HCl \rightarrow 4\,HgCl_2 + KCl + JCl + 3\,H_2O$

2. Substancje nielotne. 5 g Hg_2Cl_2 zwilża się H_2SO_4 i łagodnie praży pod wyciągiem. Nie może pozostać więcej niż 1 mg osadu.

3. Siarczany. 1 g preparatu wstrząsa się z 50 ml wody i 1 ml 5 n HCl przez 5 min i sączy; do przesączu dodaje się 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i odstawia na 1 godz. Nie może pojawić się zmętnienie ani osad.

4. Sole rtęciowe. Wstrząsa się 2 g preparatu z 50 ml zimnej wody przez 5 min i sączy; do przesączu dodaje się 1 kroplę 0,5 m Na_2S. Roztwór nie powinien ściemnieć.

Rtęciawy jodek

Hg_2J_2

Hydrargyrum jodatum — Иодистая ртуть, иодид ртути (I) — Mercurous iodide, yellow mercury iodide — Quecksilber (I)-jodid, Quecksilberjodür

C. cz. 654,99

Własności

Żółty proszek, bezwodny, ciemniejący lub barwiący się na zielono na świetle (tworzy się HgJ_2 i Hg) o gęstości 7,70. Po ogrzaniu do temp. 70 °C barwi się przejściowo na czerwono, ogrzany do wyższej temperatury — na ciemnofioletowo, w temp. 290 °C topi się na czarną ciecz, z której można po ochłodzeniu uzyskać kryształy Hg_2J_2.

W wodzie nierozp. ($2 \cdot 10^{-8}$ g w 100 g wody w temp. 25 °C), tak samo w alkoholu i eterze. Z roztworem jodków alkalicznych tworzy $[HgJ_4]^{2-}$ i Hg.

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/FOCh/Odcz./66/58		BTY 322-51[1])
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość Hg_2J_2 min., %	99,0	95,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) sole rtęciowe (Hg)	0,05	0,05	
2) substancje nielotne (SO_4)	0,02	0,2	0,2
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	
4) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,001

Otrzymywanie [1])

80 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się w 70 ml wody, do której dodano 8 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a.), w temperaturze najwyżej 50—55 °C. Roz-

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 458.

twór sączy się i mieszając dodaje się roztwór 48 g KJ w 3,4 l wody. Osad przemywa się przez dekantację zimną wodą do usunięcia NO_3^-, odsącza i 3 razy przemywa alkoholem. Suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w ciemnym miejscu w temp. pokojowej (poprzednie czynności również wykonuje się w zaciemnionym miejscu). Uzyskuje się 80—82 g preparatu cz. (85—87%).

Rtęciawy siarczan

Hg_2SO_4

Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum — Сернокислая закисная ртуть, сульфат ртути (I) — Mercurous sulphate (sulfate) — Quecksilber (I)-sulfat, schwefelsaures Quecksilberoxydul

C. cz. 497,2

Własności

Biały, krystaliczny (jednoskośny) proszek o gęstości 7,56, szarzejący na świetle. W wodzie bardzo mało rozp. (0,06 g w 100 g wody w temp. 25 °C), rozp. w HNO_3 i H_2SO_4 (stęż.).

Wymagania techniczne

	GOST 5231-50
Gatunek	Cz.
Zawartość Hg_2SO_4 min., %	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) żelazo (Fe)	0,001
2) sole rtęciowe (Hg)	0,1
3) azotany (NO_3)	0,007
4) wilgoć	2
5) pozostałość po prażeniu	0,05

Otrzymywanie [1]

1) 1 cz. Hg ogrzewa się z 0,5—1 cz. stęż. H_2SO_4, aż mniej więcej połowa Hg przereaguje, tworząc sól. Nie przereagowaną rtęć zlewa się, a sól przemywa małą ilością zimnej wody i suszy.

2) Do roztworu $Hg_2(NO_3)_2$ wlewa się nadmiar rozc. H_2SO_4. Osad przemywa się wodą i suszy.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 462.

Rtęciowy amidochlorek

$HgNH_2Cl$

Hydrargyrum praecipitatum album (amidato-bichloratum) — Амидохлористая ртуть, амидохлорид ртути (II) — Aminomercuric chloride, mercuric chloride ammoniated — Mercurichloramid, Quecksilber(II)-amidochlorid

C. cz. 252,07

Własności

Biały proszek, wrażliwy na światło, *trujący*, ulatniający się po ogrzaniu. W wodzie i alkoholu nierozp. Gorąca woda rozkłada go na NH_4Cl i OHg_2NH_2Cl. Rozp. w gorącym HCl, HNO_3, CH_3COOH oraz w zimnych roztworach $(NH_4)_2CO_3$ i $Na_2S_2O_3$.

Wymagania techniczne

	PN-54/C-80066
Gatunek	Cz.
Zawartość $HgNH_2Cl$ min., %	95
Największe ilości zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nielotne	0,2
2) dwuamidochlorek i sole rtęciawe	wg przep.[1])

Otrzymywanie [2])

20 g $HgCl_2$ rozpuszcza się w 400 ml gorącej wody, chłodzi i sączy. Do tego roztworu wlewa się 31 ml 10-proc. NH_4OH. Gdy osad opadnie, odsącza się go i przemywa kilka razy wodą (łącznie 180 ml wody); przesącz powinien być obojętny. Więcej wody nie należy brać, gdyż sól ta może się rozłożyć. Suszy się w ciemności w temp. 30 °C, rozciera i ponownie suszy w temp. 30 °C. Uzyskuje się 18,5 g preparatu.

Rtęciowy azotan

$Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$

Hydrargyrum nitricum oxydatum — Азотнокислая окисная ртуть, нитрат ртути (II) — Mercuric nitrate — Quecksilber (II)-nitrat

C. cz. 333,61

Własności

Bezbarwne, rozpływające się kryształy o zapachu HNO_3, o gęstości 4,39, w wodzie łatwo rozp.; z większą ilością wody lub w czasie gotowania sól hydrolizuje. Tt. bezwodnej soli 79 °C. *Trująca.* Istnieją również inne wodziany.

[1]) 0,5 g sproszkowanego preparatu powinno się całkowicie rozpuścić w 10 ml HCl (1,12; cz. d. a).

[2]) E. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 509.

Wymagania techniczne

Gatunek	$Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$					$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	
	PN-61/C-projekt		GOST 4520-48[1]			Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0				99,0	(99)
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nielotne	0,01	0,05	0,005	0,02	0,05	0,010	0,020
2) chlorki (Cl)	0,002	0,0035	0,001	0,003	0,005	0,002	0,003
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,01	0,005	0,02	0,05	0,002	0,020
4) sole zasadowe (HgO)			1,0	3,0	5,0		
5) sól rtęciawa (Hg)	wg przep.		wg przep.[2]			0,01	0,15
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,001
7) inne metale ciężkie (Pb)	0,002	—					0,002
8) substancje nierozp. w 10-proc. HNO_3	wg przep.						wg przep.

Otrzymywanie [3]

100 ml HNO_3 (1,4; cz.) miesza się z 60 ml wody, ogrzewa do temp. 50—60 °C (*wyciąg!*) i porcjami dodaje 100 g metalicznego Hg o zawartości najwyżej 0,025% części nielotnych. Mieszaninę miesza się i dalej ogrzewa, dodając po upływie 20—30 min po 10 ml HNO_3 (1 : 1), aż rtęć (Hg_2^{2+}) utleni się (próba z HCl ujemna). Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej w temp. 70—80 °C do utworzenia się niegrubej warstewki kryształów, dodaje 7 ml HNO_3, przy czym kryształy powinny się rozpuścić (jeśli to nie nastąpi, ogrzewa się) i pozostawia na noc do krystalizacji w temp. —5 do —10 °C.

Tylko w podanych warunkach uzyskuje się ładne, dające się oddzielić od roztworu kryształy. Sól odsącza się, przemywa 20 ml HNO_3 (1 : 1) i umieszcza w słoju z doszlifowanym korkiem. Z ługu pokrystalicznego po odparowaniu i krystalizacji otrzymuje się jeszcze dużą porcję kryształów. Uzyskuje się 150—155 g preparatu cz. d. a. (90—93%).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml HNO_3 i 100 ml wody. Dodaje się 2 ml 10-proc. $Fe(NO_3)_3$ i miareczkuje 0,1 n KSCN. 1 ml 0,1 n KSCN = 0,01713 g $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$.

2. Rozpuszczalność. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml 10-proc. HNO_3. Roztwór powinien być bezbarwny i nie powinien zawierać osadu.

3. Pozostałość po prażeniu. 5 g preparatu praży się z 1 ml H_2SO_4. Osadu może być najwyżej 1,0 mg. Osad zachowuje się do próby 4.

4. Inne metale ciężkie. Osad z próby 3 odparowuje się z 2 ml HCl do sucha, dodaje 1 ml 1 n HCl i 20 ml gorącej wody, trawi przez 5 min i rozcieńcza do 50 ml (roztwór R). 10 ml roztworu R rozcieńcza się do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Barwa roztworu nie powinna być ciemniejsza od barwy roztworu kontrolnego, zawierającego w tej samej objętości 0,02 mg Pb^{2+}, 0,2 ml 1 n HCl i 10 ml wody siarkowodorowej.

[1] Wymagania wg PN-53/C-80050 dla gatunków cz. d. a. i cz. są zgodne z GOST z tym, że przewidują zawartość $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ co najmniej 97 względnie 95%.

[2] 2 g preparatu rozpuszcza się w 4 ml HCl (1,12). Roztwór powinien być klarowny i bez osadu.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 455.

5. *Żelazo.* Z 10 ml roztworu R (p. próba 4) postępuje się, jak podano na str. 630.

6. *Sole rtęciawe.* Rozpuszcza się 5 g preparatu w zimnej mieszaninie 50 ml wody i 0,5 ml HNO_3, dodaje roztwór 3 g NaCl w 15 ml wody i pozostawia na noc. Jeśli jest osad, sączy się przez mały sączek z bibuły i przemywa 50 ml zimnej wody. Sączek z osadem umieszcza się w małej kolbce z doszlifowanym korkiem, dodaje 10 ml wody i 5 ml 0,1 n J_2, pozostawia na godzinę w ciemności często wstrząsając i nadmiar jodu odmiareczkowuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,4 ml 0,1 n J_2. Należy uwzględnić wyniki ślepej próby.

7. *Chlorki.* Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody i 2 ml CH_3COOH lod,. dodaje 5 g drobno granulowanego cynku i przez 2 godziny utrzymuje temp. 50 °C, często wstrząsając. Sączy się i przemywa wodą, uzyskując łącznie 50 ml przesączu (roztwór S).

Równocześnie przyrządza się ślepą próbę, biorąc te same ilości cynku i kwasu octowego i postępując tak samo jak z badanym roztworem. Do 15 ml ślepej próby dodaje się 0,02 mg Cl^-, 1 ml HNO_3 i rozcieńcza do 20 ml. Do 15 ml roztworu S dodaje się 1 ml HNO_3 i rozcieńcza do 20 ml. Do obu roztworów dodaje się po 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie w roztworze S nie powinno być większe niż w ślepej próbie.

8. *Siarczany.* Do 25 ml ślepej próby (p. poprzednie badanie) dodaje się 0,2 mg SO_4^{2-} i 1 ml 0,1 n HCl; do 25 ml roztworu S(p. próba 7) dodaje się 1 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl. Do obu roztworów dodaje się po 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie w roztworze S nie powinno być większe niż w ślepej próbie.

Rtęciowy bromek

$HgBr_2$

Hydrargyrum bibromatum — Бромная ртуть, бромид ртути (II) — Mercuric bromide — Quecksilber (II)-bromid

C. cz. 360,41

Własności

Białe, rombowe kryształy o gęstości 5,73, tt. 238 °C i tw. 320,3 °C. Topią się, tworząc ciecz jasnożółtą, w której rozpuszcza się wiele substancji nieorg. i org. Sublimują bez rozkładu. Preparat zanieczyszczony Hg_2Br_2 ciemnieje na świetle. W 100 g wody rozpuszcza się 0,62 g w temp. 25 °C, a ok. 22 g — w temp. 100 °C. W 100 g metanolu rozpuszcza się 69,4 g, a w 100 g etanolu — 30,0 g. Rozpuszcza się także w eterze, HCl, HBr, roztworach bromków alkalicznych. *Trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-3871)		Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość $HgBr_2$ min,. %	99,5	99,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w roztw. KBr	0,02	0,04	
2) substancje nielotne (siarczany)	0,02	0,04	0,020
3) żelazo (Fe)	0,001	0,002	
4) arsen (As)	0,0001	0,0002	
5) substancje nierozp., w metanolu			0,10
6) chlorki (Cl)			0,20

1) Wymagania wg GOST 5508-50 (z uzupełnieniami z XII. 1953 r.) różnią się od ZN tylko dopuszczalną zawartością żelaza: 0,0005 względnie 0,001%.

Otrzymywanie

1) Do mieszaniny[1] 50 ml HNO_3(1,4) i 400 ml wody stopniowo dodaje się 120 g żółtego HgO. Gdy osad opadnie, ciecz sączy się i przesącz bada na nieobecność Hg_2^{2+}. Jeśli roztwór zawiera sól rtęciawą, dodaje się kilka kropli bromu. Następnie dodaje się roztwór 125—130 g $NaBr \cdot 2H_2O$ w 180—200 ml wody do całkowitego wydzielenia się $HgBr_2$ (próbka roztworu nie powinna tworzyć osadu ani z NaBr, ani z $Hg(NO_3)_2$). Gdy ciecz sklaruje się, odsącza się osad i przemywa 2—3 razy wodą porcjami po 200 ml w celu usunięcia NO_3^- — (próba z dwufenyloaminą). Suszy się na papierze pergaminowym w temp. 60—70 °C. Uzyskuje się 140 g preparatu z wydajnością 70%.

2) 10 cz. Hg zalewa się[2] 120 cz. wody i mieszając dodaje w temp. 50 °C kroplami 8 cz. Br_2 dopóty, dopóki nie przestanie się odbarwiać. Mieszaninę gotuje się, sączy na gorąco i wstawia do wody z lodem. Wydzielone kryształy suszy się w możliwie niskiej temperaturze. W celu oczyszczenia ostrożnie przesublimowuje się 2 lub 3 razy (a jeśli zajdzie potrzeba i więcej) z porcelanowej parownicy przykrytej płytką Petriego, a umieszczonej na łaźni piaskowej.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 30 ml gorącego metanolu, sączy, jeśli zachodzi potrzeba, osad przemywa metanolem dopóty, dopóki przesącz nie przestanie reagować z H_2S, i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

2. Pozostałość po prażeniu. P. badanie $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$.

3. Chlorki. 0,500 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml gorącej wody i mieszając dodaje 6 ml 5-proc. NaOH, następnie 5 ml 30-proc. H_2O_2 i ogrzewa na łaźni wodnej przez 30 min. Chłodzi się, sączy, osad przemywa wodą i przesącz rozcieńcza do 100 ml. Do 10 ml przesączu dodaje się 5 ml HNO_3 i 4 ml 30-proc. H_2O_2 i łagodnie gotuje w celu zmniejszenia objętości roztworu do 10 ml. Osad ze ścian kolbki zmywa się małą ilością wody, dodaje 1 ml H_2O_2 i ogrzewa na łaźni przez 20 min. Roztwór powinien być bezbarwny. Jeżeli zaś jest zabarwiony, dodaje się jeszcze H_2O_2 i ogrzewa do odbarwienia. Chłodzi się i rozcieńcza do 100 ml. Do 20 ml dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w roztworze kontrolnym, do którego użyto 25 ml wody zawierającej 1,0 mg Cl^- i z którym tak samo postąpiono jak z roztworem 0,5 g preparatu.

Rtęciowy chlorek

$HgCl_2$

(Sublimat)

Hydrargyrum bichloratum corrosivum — Хлорная ртуть, хлорид ртути (II), сулема — Mercuric chloride, mercury bichloride, corrosive sublimate — Quecksilber (II)-chlorid, Sublimat

C. cz. 271,50

[1] Kariakin i Angiełow, str. 457.
[2] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 506.

Własności

Biała, krystaliczna substancja o gęstości 5,44, tt. 277—280 °C i tw. 302 °C. Sublimuje jednak już wyraźnie w temp. 100 °C. W 100 g wody [1] rozpuszcza się 6,6 g w temperaturze 20 °C. Obecność HCl lub NH_4Cl zwiększa rozpuszczalność. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu (50,5 g w 100 g bezw. etanolu w temp. 25 °C), dobrze w eterze (6,45 g w 100 g eteru w temp. 18 °C), benzenie (1,8 g w 100 g C_6H_6 w temp. 84 °C) i w szeregu innych rozpuszczalników org. W wodzie jest nadzwyczaj słabo zdysocjowana. Bardzo silnie *trująca*.

Gęstość roztworów wodnych [2] (d^{20}) w zależności od stężenia (w % wag)

%	d^{20}	%	d^{20}	%	d^{20}
1	1,0065	3	1,0236	5	1,0411
2	1,0150	4	1,0323	6	1,0500

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80252[3]) Cz. d. a.	PN-/C-80252[3]) Cz.	B.D.H. AnalaR	E. Merck. zur Anal.
Zawartość $HgCl_2$ min., %	99,5	99,0	99,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,05		
2) substancje nierozp. w eterze			nie ma	
3) substancje nielotne	0,02	0,04	0,03	0,02
4) substancje niestrącalne H_2S	0,02	0,04		0,02
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,002	0,0005
6) arsen (As)	0,0005	0,001	0,0001	wg przep
7) azotany (NO_3)			$5 \cdot 10^{-5}$	
8) chlorek rtęciawy (Hg_2Cl_2)				wg przep.
9) metale ciężkie (Pb)				0,001
10) zachowanie się wobec $KMnO_4$				wg przep.

Otrzymywanie [4]

1) 20 g HgO (cz. d. a.) rozciera się z wodą na rzadką papkę, którą stopniowo dodaje się do 75 ml 10-proc. HCl (cz. d. a.). Po rozpuszczeniu się HgO ciecz sączy się, odparowuje do początku krystalizacji i pozostawia do krystalizacji. Uzyskuje się preparat cz. d. a.

2) 100 g Hg oblewa się 45 ml HCl (1,19; cz. d. a.), słabo ogrzewa i dodaje 7 ml HNO_3(1,2). Po zakończeniu reakcji ogrzewa się jeszcze przez pewien czas, zlewa ciecz znad pozostałej rtęci, do której dodaje się 45 ml HCl i 7 ml HNO_3, powtarzając te czynności jeszcze 3 razy. Otrzymane roztwory łączy

---

[1]) P. Poradnik, str. 190.
[2]) D'Ans i Lax, str. 806.
[3]) Zgodna z GOST 4519-48. Projekt nowelizacji PN zmienia w gatunku Cz. d. a. zawartość As do 0,0001% i wprowadza nowe oznaczenia: metale ciężkie (Pb) do 0,001%, substancje redukujące (jako O) do 0,001% i substancje nierozp. w eterze (wg przep.).
[4]) Kariakin i Angiełow, str. 465.

się, odparowuje do sucha, dodaje 10 ml HCl i znowu odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml HCl i 200 ml gorącej wody, dodaje 2—3 g HgO, gotuje, sączy (osad HgO i $Fe(OH)_3$), przesącz odparowuje do objętości 100 ml i chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa 10 ml zimnej wody i suszy w temp. 20—30 °C. Uzyskuje się ok. 120 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 94%.

3) Do otrzymywania dużych ilości $HgCl_2$ (cz. d. a.) bierze się kolbę kwarcową o 4 szyjkach. Przez jedną szyjkę wchodzi rurka wkraplacza zawierającego Hg (cz. d. a.), przez drugą wprowadza się suchy Cl_2, przez trzecią termometr (do 500 °C), a ostatnią łączy się za pomocą szerokiej rurki z dużą kolbą stożkową, służącą do kondensacji $HgCl_2$. Połączenia powinny być na szlif. Kolbę umieszcza się pod wyciągiem na łaźni piaskowej i ogrzewa do temp. 450—500 °C. Wprowadza się Cl_2, a po pewnym czasie wlewa się kroplami Hg. Rtęć łączy się z Cl_2, powstały $HgCl_2$ sublimuje i kondensuje się na ścianach kolby stożkowej. Stosując kolbę kwarcową o pojemności 500 ml i dużą kolbę (4—7 l) do kondensacji można dziennie otrzymywać po kilka kilogramów $HgCl_2$.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $HgCl_2$. 0,2 g KCN rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje 2—3 krople 0,2-proc. alkoholowego roztworu czerwieni metylowej i zobojętnia 0,1 n HCl. Do tego roztworu odmierza się pipetą 10 ml roztworu, który w 100 ml zawiera 2 g preparatu i 2 g NaCl. Po przekonaniu się, że roztwór pachnie jeszcze kwasem pruskim, miareczkuje się 0,1 n KOH. 1 ml 0,1 n KOH = 0,013575 g $HgCl_2$.

2. Pozostałość po prażeniu (substancje nielotne). 5 g preparatu i 1 ml 16-proc. H_2SO_4 ogrzewa się na łaźni piaskowej dopóty, dopóki większa część nie ulotni się i ostrożnie praży (*wyciąg!*). Osadu powinno zostać mniej niż 1 mg. Służy do prób 5 i 6.

3. Chlorek rtęciawy. 2 g preparatu powinno się prawie całkowicie rozpuścić w 60 ml eteru.

4. Substancje niestrącalne przez H_2S. 10 g preparatu rozpuszcza się w 180 ml wody, dodaje 10 ml 25-proc. HCl, rozcieńcza do 200 ml, całkowicie strąca Hg siarkowodorem i sączy. Osad służy do próby 8. Do 100 ml przesączu dodaje się 1 ml 16-proc. H_2SO_4 i odparowuje na łaźni wodnej, potem na piaskowej i praży. Pozostałości powinno być mniej niż 1 mg.

5. Metale ciężkie. Osad z próby 2 odparowuje się do sucha z 1 ml 25-proc. HCl i 0,5 ml 9-proc. HNO_3, dodaje 0,5 ml HCl i 10 ml wody, zobojętnia i rozcieńcza do 20 ml (roztwór R). 4 ml roztworu R rozcieńcza się do 10 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Żelazo. 12 ml roztworu R (p. próba 5) rozcieńcza się do 15 ml i dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

7. Zachowanie się wobec $KMnO_4$. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody. Dodaje się 0,05 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać przez 2 godz.

8. Arsen. Osad z próby 4 wstrząsa się z 10 ml 10-proc. NH_4OH i 40 ml wody. Przesącz po zakwaszeniu 25-proc. HCl nie powinien mieć żółtego zabarwienia.

Rtęciowy cyjanek

$Hg(CN)_2$

Hydrargyrum cyanatum — Цианистая ртуть (II), цианид ртути (II) — Mercuric cyanide — Quecksilber (II)-cyanid

C. cz. 252,62

Własności

Bezbarwne kryształy tetragonalne lub biały proszek o gęstości 3,996. Ogrzewany w postaci proszku w cienkiej warstwie ulatnia się, grube zaś kryształy pękają, topią się i w temp. 320 °C rozkładają na Hg i $(CH)_2$. W 100 ml wody rozpuszcza się 8 g w temp. 0 °C, 53,9 g w temp. 100 °C. W 100 g alkoholu rozpuszcza się 10,1 g w temp. 19,5 °C, w 100 g metanolu — 44,1 g. W eterze mało rozp. Na świetle ciemnieje. *Silnie trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-54/MPCh/05-289 Cz.	Baker An. reag	Rosin
Zawartość $Hg(CN)_2$ min., %	97,5		99,0—100,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02		0,020
2) substancje nierozp. w alkoholu		0,020	
3) substancje nielotne (siarczany)	0,03	0,030	0,030
4) tlenek rtęciowy (HgO)	1,0		
5) chlorki (Cl)	0,1	0,010	0,10
6) siarczany (SO_4)	0,01	0,010	0,010
7) metale ciężkie (Pb)	0,002		0,002
8) żelazo (Fe)	0,001	0,001	0,001
9) oksycyjanki			wg przep.

Otrzymywanie

1) Do rozc. roztworu HCN dodaje się[1] HgO do alkalicznego odczynu roztworu. Do przesączu dodaje się tyle HCN, że roztwór ma wyraźny zapach kwasu pruskiego i odczyn kwaśny. Odparowuje się go i poddaje krystalizacji. Kryształy przekrystalizowuje się, suszy w temp. 50 °C, rozciera i jeszcze raz suszy. Przed stężaniem ługu pokrystalicznego należy dodać HCN.

2) 3 cz. strąconego HgO starannie[1] rozciera się z 4 cz. błękitu pruskiego $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$, dodając stopniowo 20 cz. wody i ogrzewa przez 1—2 godz w porcelanowej parownicy na łaźni wodnej, uzupełniając wyparowywaną wodę, a następnie bezpośrednio płomieniem do zaniku niebieskiego zabarwienia. Jeśli to nie nastąpi, dodaje się nieco HgO. Zachodzi reakcja

$$9\,HgO + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 9\,H_2O = 9\,Hg(CN)_2 + 4\,Fe(OH)_3 + 3\,Fe(OH)_2$$

Sączy się, osad przemywa, wodę z przemywania dołącza do przesączu i po dodaniu HCN (*wyciąg!*) odparowuje do początku krystalizacji.

[1] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 512; Vanino, t. I, str. 584.

3) Do przesączonego i ogrzanego [1] do temp. 40 °C roztworu 10 g NaCN (lub 13 g KCN) w 75 ml wody dodaje się porcjami po 1—3 g 30 g $HgSO_4$. Równocześnie miesza się. Do gęstej papki po ostygnięciu dodaje się alkoholu, przy czym $Hg(CN)_2$ rozpuszcza się. Alkoholowy roztwór odparowuje się na łaźni wodnej, pozostałość rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wody, sączy i po odparowaniu do połowy objętości chłodzi w celu krystalizacji.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Hg(CN)_2$. Rozpuszcza się 0,3 g preparatu, uprzednio wysuszonego nad H_2SO_4 w ciągu 3 godz, w 50 ml wody, dodaje 15 ml 10-proc. KJ, 2 krople oranżu metylowego i utworzony KCN miareczkuje 0,1 n HCl do różowego zabarwienia. 1 ml 0,1 n HCl = 0,01263 g $Hg(CN)_2$.

2. Substancje nierozpuszczalne. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml gorącej wody i przez 30 min ogrzewa na łaźni wodnej. Osad odsącza się, przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Pozostałość po prażeniu. 3 g preparatu zwilża się 1 ml H_2SO_4 i słabo praży do stałego ciężaru. Osadu może być najwyżej 1 mg. Osad zachowuje się do próby 7.

4. Chlorki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 7 ml 10-proc. NaOH, 15 ml roztworu formaldehydu i łagodnie gotuje w ciągu 10 min. Chłodzi się, sączy i przemywa kilku mililitrami wody. Przesącz zobojętnia się HNO_3, jeszcze dodaje 2 ml HNO_3 i rozcieńcza do 100 ml. 5 ml roztworu rozcieńcza się do 20 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,025 mg Cl^-.

5. Oksycyjanki. 1 g preparatu rozpuszcza się w roztworze 2 g NaCl w 20 ml wody i dodaje 2 krople fenoloftaleiny. Nie powinno być różowego zabarwienia.

6. Siarczany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 25 ml gorącej wody, sączy (jeśli zachodzi potrzeba), dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 15 min. Pojawiające się zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,2 mg SO_4^{2-}.

7. Inne metale ciężkie. Pozostałość po prażeniu (p. próba 3) odparowuje się z 2 ml HCl i 0,5 ml HNO_3 do sucha na łaźni wodnej. Osad ługuje się 1 ml 1 n HCl i 25 ml gorącej wody, chłodzi i rozcieńcza do 30 ml (roztwór A). 10 ml rozcieńcza się do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Ściemnienie nie może być większe niż w próbie kontrolnej, zawierającej w tej samej objętości 0,02 mg Pb^{2+}, 0,2 ml 1 n HCl i 10 ml wody siarkowodorowej.

8. Żelazo. Z 10 ml roztworu A (p próba 7) postępuje się jak podano na str. 630.

Rtęciowy jodek

HgJ_2

Hydrargyrum bijodatum (rubrum) — Иодная ртуть, иодид ртути (II) — Mercuric iodide (red) — Quecksilber (II)-jodid

C. cz. 454,40

Własności

Szkarłatnoczerwony proszek o gęstości 6,28, wrażliwy na światło; po ogrzaniu do temp. 130 °C żółknie, lecz pierwotne zabarwienie powraca po oziębieniu; tt. 259 °C, tw. 349 °C. W wodzie prawie nierozp.: 4 mg w 100 g

[1] Kariakin i Angiełow, str. 466.

wody w temp. 25 °C. Rozpuszcza się w alkoholu (1 g w 115 ml *zimnego*, a w 20 ml wrzącego alkoholu), jeszcze lepiej w alkoholu metylowym i acetonie, rozpuszcza się także w $CHCl_3$, eterze CS_2 itd. oraz w roztworach jodków alkalicznych, z którymi tworzy sól kompleksową. *Trujący.*

Żółta odmiana jest w temp. pokojowej nietrwała i po pewnym czasie, szybciej po potarciu, przechodzi w odmianę czerwoną.

Wymagania techniczne

	ZN-53/MPCh/BP-89		GOST 3206-46[1])		Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość HgJ_2 min., %	99,5	99,0	99,5	99,0	99,0	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje rozp. w H_2O	0,05	0,1	0,05	0,1	0,04(Hg)	0,05
2) substancje nierozp. w KJ	0,01	0,02	wg przep.[2])		wg przep.	wg przep.
3) substancje nielotne	0,05	0,2	0,05	0,2	0,020	0,030
4) siarczany (SO_4)					0,005	
5) metale ciężkie (Pb)					0,001	0,001
6) sole rtęciawe (Hg)					0,10	0,10

Otrzymywanie [3])

1) Odmiana czerwona. 60 g $HgCl_2$ (cz. d. a.) rozpuszcza, się, ogrzewając w 1,25 l wody, sączy i po ochłodzeniu dodaje, mieszając, roztwór 75 g KJ (cz. d. a.) w 250 ml wody. Następnego dnia osad HgJ_2 przemywa się wodą przez dekantację dopóty, dopóki nie usunie się chlorków (próbka wody z przemywania daje jedynie słabe zmętnienie z $AgNO_3$). Suszy się w temp. 70—80 °C. Uzyskuje się 93 g preparatu cz. d. a. (ok. 100%).

2) Odmiana żółta. Czerwony HgJ_2 rozpuszcza się w alkoholu i otrzymany bezbarwny roztwór wlewa się do zimnej wody. Początkowo tworzy się jasnożółta emulsja, a po kilku godzinach wydzielają się małe, tabliczkowate, żółte kryształy.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość HgJ_2. 1 g preparatu suszy się przez 4 godz nad H_2SO_4, dokładnie odważa 0,5 g, umieszcza w kolbie ze szlifowanym korkiem i dodaje ochłodzoną mieszaninę 30 ml HCl i 20 ml wody. Kolbę wstrząsa się aż do rozpuszczenia HgJ_2, następnie dodaje się 5 ml $CHCl_3$ i miareczkuje 0,05 m KJO_3 dopóty, dopóki nie zniknie barwa jodu w warstwie wodnej. Kolbę zamyka się, wytrząsa przez 30 sek i dalej miareczkuje, wstrząsając po dodaniu każdej porcji KJO_3 dotąd, aż zniknie jod z chloroformu. 1 ml 0 05 m KJO_3 = 0,02272 g HgJ_2.

2. Rozpuszczalność w KJ. 10 g preparatu powinno rozpuścić się całkowicie lub praktycznie całkowicie w roztworze 10 g KJ w 100 ml wody. Roztwór używany jest do próby 3.

3. Sole rtęciawe. Do roztworu z próby 2, znajdującego się w kolbie z doszlifowanym korkiem, dodaje się 5 ml 0,1 n J_2 i 3 ml 1 n HCl. Roztwór przechowuje się przez godzinę w ciemności, często wstrząsając, i nadmiar jodu miareczkuje 0,1 n

[1]) Z uzupełnieniami z XII. 1952.

[2]) 1 g HgJ_2 rozpuszcza się w 20 ml 10-proc. KJ. Roztwór powinien być klarowny i bez osadu.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 459; Vanino, t. I, str. 580.

$Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. Powinno zużyć się najwyżej 0,5 ml 0,1 n J_2. Należy wykonać ślepą próbę i wprowadzić odpowiednią poprawkę.

4. Pozostałość po prażeniu. 3 g preparatu praży się z 1 ml H_2SO_4 do temp. ciemnoczerwonego żaru. Może pozostać najwyżej 1,0 mg osadu. Osad zachowuje się do próby 5.

5. Obce metale ciężkie. Do pozostałości z próby 4 dodaje się 2 ml HCl i powoli odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Do osadu dodaje się 0,5 ml 1 n HCl i 20 ml gorącej wody, trawi 5 min, rozcieńcza do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia próby kontrolnej, do której użyto 0,02 mg Pb^{2+}.

6. Rozpuszczalne sole rtęci. 1 g preparatu wytrząsa się z 20 ml wody przez 2 min i sączy. 10 ml przesączu rozcieńcza się do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Zabarwienie roztworu nie może być ciemniejsze od zabarwienia próby kontrolnej, do której użyto 0,34 mg $HgCl_2$ (lub 0,25 mg Hg^{2+}).

Rtęciowy octan

$Hg(CH_3COO)_2$

Hydrargyrum aceticum oxydatum — Уксуснокислая ртуть, ацетат ртути (II) — Mercuric acetate — Quecksilber (II) — acetat, essigsaures Quecksilber-oxyd

C. cz. 318,66

Własności

Biała, krystaliczna substancja, wrażliwa na światło. Po upływie pewnego czasu żółknie i wydziela zapach CH_3COOH (tworzy się sól zasadowa). Gęstość 3,286 (23 °C); tt. 178—180 °C; powyżej tej temp. rozkłada się. W 100 g wody rozpuszcza się 25 g soli w temp. 0 °C, a ok. 100 g w temp. 100 °C (z częściowym rozkładem). W wodzie ulega hydrolizie: przy rozcieńczaniu lub ogrzewaniu wydziela się żółta sól zasadowa. Rozpuszcza się w alkoholu. *Trująca.*

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-369		GOST 5509-51		Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min. %	97,0	95,0	97,0	97,0	98,0—100,1	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w zakwaszonej H_2O	wg przep.		0,005	0,01	0,010	wg przep.
2) substancje nielotne (siarczany)	0,05	0,1	0,02	0,04	0,010	0,020
3) sole rtęciawe (Hg)	0,5	1,0			0,40	0,50
4) chlorki (Cl)	0,01	0,02	0,015	0,03	0,005	0,005
5) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,005	0,010
6) azotany (NO_3)	0,005	0,02			0,005	0,005
7) obce metale ciężkie (Pb)	0,002	0,004			0,002	0,002
8) żelazo (Fe)			0,001	0,002	0,001	
9) substancje redukujące $KMnO_4$			wg przep.[1])			

[1]) 4 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 0,1 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno być jeszcze widoczne po upływie 30 min.

Otrzymywanie [1]

W 30 ml 50-proc. CH_3COOH (cz. d. a. lub cz.) rozpuszcza się 20 g żółtego HgO, ogrzewając na łaźni wodnej. Roztwór sączy się na gorąco i przesącz oziębia wodą z lodem. Kryształy odsącza się, przemywa lod. CH_3COOH i przekrystalizowuje z gorącego octanu etylowego lub z wody słabo zakwaszonej CH_3COOH. Sól suszy się w eksykatorze próżniowym nad $CaCl_2$.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Hg(CH_3COO)_2$. 0,7 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml HNO_3 i 100 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$, chłodzi do temp. 20 °C i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n NH_4SCN = 0,01593 g $Hg(CH_3COO)_2$.

2. Rozpuszczalność. 3 g preparatu powinno rozpuścić się całkowicie w 60 ml wody zakwaszonej 1 ml lod. CH_3COOH.

3. Pozostałość po prażeniu. 5 g preparatu zwilża się 1 ml H_2SO_4 i słabo praży do stałego ciężaru. Osadu może być maks. 1,0 mg. Zachowuje się go do próby 7.

4. Azotany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje ok. 5 mg NaCl, 0,1 ml roztworu karminu indygowego (p. str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

5. Chlorki. 2 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody i 2 ml 36-proc. CH_3COOH, dodaje 5 g drobno granulowanego Zn i utrzymuje przez 2 godz w temp. ok. 50 °C. Sączy się i przemywa wodą, uzyskując łącznie 50 ml przesączu (roztwór S). Wykonuje się ślepą próbę, biorąc te same ilości Zn i CH_3COOH i postępuje w ten sam sposób co poprzednio. Do 5 ml ślepej próby dodaje się 0,02 mg Cl^-, 1 ml HNO_3 i rozcieńcza do 20 ml. Do 5 ml roztworu S dodaje się 1 ml HNO_3 i rozcieńcza do 20 ml. Do obu roztworów dodaje się po 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie w roztworze S nie powinno być większe niż w ślepej próbie.

6. Siarczany. Do 25 ml ślepej próby (p. próba 5) dodaje się 0,1 mg SO_4^{2-}, odparowuje do 10 ml i dodaje 1 ml 0,1 n HCl. 25 ml roztworu S (p. próba 5) odparowuje się do 10 ml i dodaje się 1 ml 0,1 n HCl. Do obu roztworów dodaje się po 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie w roztworze S nie powinno być większe niż w ślepej próbie.

7. Obce metale ciężkie. Z osadem z próby 3 postępuje się tak samo jak na str. 636.

8. Sole rtęciawe. 4 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje roztwór 10 g KJ w 30 ml wody, następnie 5 ml 0,1 n J_2 oraz 2 ml 1 n HCl. Kolbę zamyka się i pozostawia na 1 godz w ciemnym miejscu, często wstrząsając. Nadmiar jodu miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. Nie powinno się zużyć więcej niż 1 ml J_2. Należy wykonać ślepą próbę.

Rtęciowy oksycyjanek

$Hg(CN)_2 \cdot HgO$

Hydrargyrum oxycyanatum — Оксицианистая ртуть — Mercuric oxycyanide — Quecksilberoxycyanid

C. cz. 469,22

Własności

Białe kryształy lub krystaliczny proszek o gęstości 4,437 (19 °C) rozpuszczalny w wodzie (1 g w 740 ml zimnej wody), o wiele lepiej na gorąco lub

[1] F. Wagenknecht i R. Juza, p. Brauer, tłum. ros., str. 511.

w obecności $Hg(CN)_2$, prawie nierozp. w alkoholu, eterze lub benzenie. Ogrzany lub uderzony eksploduje. Produkt handlowy zawiera nadmiar $Hg(CN)_2$ w celu zapobieżenia eksplozji. *Silnie trujący.*

Wymagania techniczne

Gatunek	TWT/FOCh/Odcz/42/56 Cz. d. a. (eksport)	ZN-54/MPCh/05-290 cz.
Zawartość $Hg(CN)_2 \cdot HgO$, %	30,0—34,0	30,0—34,0
Zawartość $Hg(CN)_2$, %	64,0—68,0	64,0—68,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02
2) substancje nielotne (SO_4)	0,1	0,1
3) chlorki (Cl)	0,01	0,1
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,01
5) obce metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001

Otrzymywanie [1]

1) 52 g $Hg(CN)_2$ i 50 g $HgCl_2$ rozpuszcza się w 300 ml gorącej wody, sączy do kolby i silnie wstrząsając dodaje małymi porcjami 15—30-proc. NaOH do uzyskania białego osadu. Teoretycznie potrzeba 12 g NaOH, w rzeczywistości zużywa się ok. 15 g. Mieszaninę pozostawia się na 24 godz w zimnym miejscu, odsącza osad i przemywa kilka razy małymi ilościami wody. Suszy się w ciemnym miejscu w nieznacznie podwyższonej temperaturze. Wydajność prawie ilościowa.

2) Do roztworu 70 g NaCN w 350—500 ml wody stopniowo dodaje się 360 g sproszkowanego $HgCl_2$ (!). Reakcja jest egzotermiczna. Roztwór sączy się i do przesączu, mieszając (lub mechanicznie wstrząsając), dodaje się małymi porcjami 25-proc. NaOH tak długo, aż strącający się początkowo zielonkawożółty osad stanie się biały. Po 24 godz sączy się, przemywa małymi porcjami wody dotąd, aż próbka wody z przemywania, odparowywana na blaszce platynowej, ulotni się, nie pozostawiając osadu. Wydajność wynosi ok. 90% wydajności teoretycznej.

Rtęciowy siarczan

$HgSO_4$

Hydrargyrum sulfuricum oxydatum — Сернокислая окисная ртуть, сульфат ртути (II) — Mercuric sulphate (sulfate) — Quecksilber (II)-sulfat

C. cz. 296,65

Własności

Biała, krystaliczna substancja, o gęstości 6,47. Ostrożnie ogrzewana żółknie, a następnie brązowieje, lecz po oziębieniu barwa ta znika. Silniej ogrzana rozkłada się. Z małą ilością wody tworzy hydrat $HgSO_4 \cdot H_2O$, z większą — ulega hydrolizie, tworząc H_2SO_4 i zasadową sól (żółtą). Rozpuszcza się w HCl, gorącym, rozc. H_2SO_4, stęż. roztworze NaCl. Wrażliwa na światło. *Trująca.*

[1] Vanino, t. I, str. 585; Ullmann, t. IX, str. 360 (wyd. I).

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-54/MPCh/BP-2		GOST 5558-50		Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość $HgSO_4$ po wysuszeniu, %	99,0	98,0	98,5	98,0	99,0	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2SO_4	wg przep.[1])		0,03	0,05		wg przep.
2) wolny kwas (H_2SO_4)	0,5	1,5				
3) substancje nielotne (siarczany)	0,02	0,05	0,04	0,06	0,010	0,050
4) sole rtęciawe (Hg_2Cl_2)	0,05	0,20			0,05(Hg)	0,20
5) chlorki (Cl)	0,003	nie norm.	0,003	0,005	0,001	0,002
6) azotany (NO_3)	0,01	nie norm.			0,005	0,010
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002				0,002
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002

Otrzymywanie [2])

Do roztworu 16 ml H_2SO_4 (ch. cz.; 1,84) w 145 ml wody dodaje się, mieszając, 30 g żółtego HgO (cz. d. a.), następnie 1 g węgla aktywowanego, sączy i przesącz odparowuje, usuwając co pewien czas wydzielone kryształy. Kryształy te odsącza się i suszy w temp. 300—400 °C dopóty, dopóki sól nie będzie zupełnie sypka. Uzyskuje się 34 g czystego preparatu z wydajnością 83%.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $HgSO_4$. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml HNO_3 i 100 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. $Fe(NO_3)_3$ i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n NH_4SCN = = 0,014832 g $HgSO_4$.

2. Rozpuszczalność w H_2SO_4. Preparat w ilości 2 g powinien rozpuścić się całkowicie w 60 ml 10-proc. H_2SO_4.

3. Pozostałość po prażeniu. Praży się 5 g preparatu. Może pozostać najwyżej 2,5 mg osadu. Osad należy zachować do próby 4.

4. Metale ciężkie, obce. Z osadem z próby 3 postępuje się tak samo jak na str. 636.

5. Żelazo. Próbę wykonuje się jak na str. 630.

6. Chlorki. Rozpuszcza się, słabo ogrzewając, 1 g preparatu w mieszaninie 3 ml lod. CH_3COOH i 10 ml wody. Rozcieńcza się do 25 ml, dodaje 5 g drobno granulowanego Zn, przez 2 godz utrzymuje w temp. 50 °C często wstrząsając i sączy (roztwór S). Przyrządza się roztwór kontrolny: do 10 ml wody dodaje się 0,02 mg Cl^-, 3 ml lod. CH_3COOH i postępuje jak poprzednio, zaczynając od słowa „rozcieńcza się do 25 ml...". Do 10 ml roztworu S i do 10 ml roztworu kontrolnego dodaje się po 1 ml HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie w roztworze S nie może być większe niż w roztworze kontrolnym.

7. Azotany. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml 10-proc. H_2SO_4, dodaje 5 mg NaCl i 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22), a następnie 10 ml stęż. H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

8. Sole rtęciawe. Do kolby z doszlifowanym korkiem dodaje się 5 g preparatu, roztwór 10 g KJ w 100 ml wody, 5 ml 1 n J_2 i 3 ml 1 n HCl, zostawia na 1 godz w ciemności, często wstrząsając, po czym nadmiar jodu miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. Powinno zużyć się najwyżej 0,5 ml 1 n J_2. Należy jednak wykonać ślepą próbę i wprowadzić odpowiednią poprawkę.

[1]) 2 g preparatu rozpuszcza się w 60 ml 10-proc. H_2SO_4. Roztwór oglądany w świetle odbitym i przechodzącym powinien być klarowny.

[2]) Kariakin i Angiełow, str. 463.

Rtęciowy siarczek

HgS

(Cynober)

Hydrargyrum sulfuratum — Сернистая ртуть, сульфид ртути (II), киноварь — Mercuric sulphide (sulfide), cinnabar, vermilion — Quecksilber(II)-sulfid, Zinnober

C. cz. 232,65

Własności

Odmiana czarna. Czarny, bezpostaciowy proszek, nietrwały, o gęstości 7,69, nierozp. w wodzie, rozp. w wodzie królewskiej i w stęż. roztworach siarczków alkalicznych (tworzy tiosole).

Odmiana czerwona (trwała). Jasnoczerwony, krystaliczny (heksagonalny) proszek o gęstości 8,09, sublimujący w temp. 580 °C, o tt. 1450 °C (pod ciśnieniem 120 Atm). Ogrzewany zmienia barwę początkowo na brązową, a potem na czarną, lecz po oziębieniu powraca barwa czerwona. Na świetle czernieje, szczególnie w obecności H_2O. Prażony rozkłada się na Hg i SO_2. Rozpuszcza się w wodzie królewskiej, a w stęż. roztworach siarczków alkalicznych trudniej niż odmiana czarna.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-53/MPCh/BP-24		WWT (1958)
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
	siarczek czarny		siarczek czerwony
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) pozostałość po prażeniu	0,02	0,05	wg przep.
2) sole Hg rozp. w H_2O(Hg)	0,05	0,1	0,1
3) siarka			wg przep.
4) metale ciężkie oprócz Hg(Pb)	0,01	0,02	0,02
5) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,03
6) arsen i antymon			wg przep.
7) minia			wg przep.

Otrzymywanie

1) Odmiana czarna. Przez roztwór soli rtęciowej w 1—2 n HCl, nie zawierającym utleniacza, przepuszcza się gazowy H_2S. Strącający się początkowo przejściowy produkt barwy białej lub brunatnej reaguje dalej z H_2S dając w końcu produkt czarny [1].

2) Odmiana czerwona [2]. 35 g $Hg(CH_3COO)_2$ i 25 g NH_4SCN rozpuszcza się w 100 ml gorącego, lod. CH_3COOH. Przez ten roztwór przepuszcza się równomiernie H_2S dopóty, dopóki nie strąci się całkowicie rtęci. Następnie powoli odparowuje się CH_3COOH, przy czym należy zachować ostrożność ze względu na HCN. Czarny osad powoli przemienia się w czerwony. Dopóki przemiana ta nie jest zakończona, musi być obecny CH_3COOH i ciecz wrzeć. Przegrzewania należy unikać. W ostatnim stadium należy pastę mieszać, gdyż produkt może się stać matowoczerwony lub brunatny.

[1] Handlowy produkt otrzymuje się przez rozcieranie Hg z siarką i zawiera zwykle ok. 60% HgS; reszta jest wolną siarką (wg The Merck Index).

[2] L. C. Newell, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 19.

Po usunięciu kwasu chłodzi się, dodaje 200 ml wody i sączy. Osad przemywa się i suszy między dwoma arkuszami bibuły. Uzyskuje się 25 g HgS (98%).

Można też użyć $HgCl_2$, lecz w tym przypadku trzeba użyć więcej lod. CH_3COOH i dłużej ogrzewać; barwa z czarnej przez brunatną przechodzi w czerwoną, ale nie staje się tak jasna, jak w poprzednim przypadku.

Rtęciowy tlenek

HgO

Hydrargyrum oxydatum (flavum, rubrum) — Окись ртути (II), жёлтый (красный) оксид ртути (II) — Mercuric oxyde (yellow lub red) — Quecksilberoxyd (gelbes, rotes)

C. cz. 216,59

Własności

Istnieje w 2 odmianach: czerwonej i żółtej, różniących się jedynie wielkością ziarna: odmiana żółta ma mniejsze ziarno. Gęstość 11,14. Na świetle czernieje. Odmiana czerwona ostrożnie ogrzewana do temp. 400 °C staje się prawie czarna, lecz po ochłodzeniu odzyskuje pierwotne zabarwienie. Ogrzanie do temp. ok. 500 °C powoduje rozkład na Hg i O_2. W wodzie nieco mniej rozpuszczalna niż odmiana żółta (1 cz. na 19500 cz. wody w temp. 25 °C, podczas gdy żółta 1 cz. w 19300 cz. wody). Rozpuszcza się w kwasach, nie rozpuszcza w alkoholu. *Trująca.*

Odmiana żółta ogrzewana z wodą barwi się na czerwono, lecz po oziębieniu staje się ponownie żółta. Własnościami przypomina odmianę czerwoną. Ze względu na mniejsze ziarno jest bardziej aktywna i bardziej wrażliwa na światło.

Wymagania techniczne

Gatunek	dla odmiany: czerwonej			żółtej				
	PN-56/C-80077		Baker	RN-60/MPCh/-1656		GOST 5230-50		Baker
	Cz. d. a.	Cz.[1]	An. reag.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość HgO min., %	99,5	99	99,5	99,9	99,2	99,5	99	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nielotne	0,01	0,1	0,025	0,05	0,1	0,06	0,1	0,020
2) substancje nierozp. w HCl	0,06	0,06	0,030	0,03	0,1	wg przep.[2]		0,020
3) chlorki (Cl)	0,01	0,01	0,002	0,015	0,025	0,005	0,01	0,015
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,01	0,015	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005
5) azotany (NO_3)	0,04	0,04	0,003[3]	0,005	0,04	0,02	0,04	0,005[3]
6) metale ciężkie (Pb)				0,002	—			
7) żelazo (Fe)			0,003	0,003	—			0,002

[1] Wg wymagań BTU PY 487-51 dla preparatu „cz." zawartość HgO, azotanów i subst. nielotnych jest zgodna z wymaganiami PN, natomiast siarczanów może być do 0,05%, chlorków do 0,005% i subst. nierozp. w HCl do 0,1% (wg Kariakina i Angiełowa, str. 460).

[2] 1 g HgO rozpuszcza się w 20 ml HCl (1,12). Roztwór powinien być przezroczysty.

[3] Jako azot całkowity (N).

Rtęciowy tlenek

Otrzymywanie [1]

1) Odmiana czerwona. 100 g Hg $(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$ rozciera się w moździerzu z 50 g metalicznej rtęci i ogrzewa w porcelanowej parownicy na łaźni piaskowej do temp. 300 °C (pod dobrym wyciągiem!). W miarę ulatniania się tlenków azotu barwa mieszaniny zmienia się przez żółtą i brunatną w ciemnoliliową. Po ochłodzeniu masa przyjmuje zabarwienie jasnopomarańczowe. Otrzymany tlenek praży się jeszcze raz przez 20 min w temp. 350 °C (nie wyżej!). Otrzymuje się preparat cz. d. a.

2) Odmiana żółta. Do zimnego roztworu 100 g $HgCl_2$ (cz. d. a.) w 1,6 l wody dodaje się, mieszając, klarowny roztwór 50 g NaOH (cz.) w 300 ml wody. Po zamieszaniu odstawia się mieszaninę na 15—20 min, aby tlenek opadł na dno. Osad przemywa się przez dekantację porcjami wody po 750 ml dopóty, dopóki nie usunie się chlorków. Odsącza się i suszy na papierze pergaminowym w temp. 45—50 °C, rozcierając preparat prętem szklanym. Uzyskuje się 76 g preparatu cz. d. a. (wydajność 96%).

Badanie czystości czerwonego HgO [2]

1. Zawartość HgO. a) Roztwór 2 g KJ w 20 ml wody wytrząsa się z 0,25 g HgO aż do rozpuszczenia i po dodaniu 2 kropli oranżu metylowego miareczkuje 0,1 n HCl. 1 ml 0,1 n HCl = 0,010830 g HgO.

b) 1 g HgO rozpuszcza się w 25 ml 9-proc. HNO_3 i roztwór rozcieńcza wodą do 100 ml. 20 ml roztworu po dodaniu 5 ml nasyconego na zimno roztworu $NH_4Fe(SO_4)_2$ miareczkuje się 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n NH_4SCN = 0,010830 g HgO.

2. Żółty HgO. 1 g HgO wytrząsa się w ciągu godz z 10 ml 10-proc. $H_2C_2O_4$. Barwa preparatu nie powinna się wyraźnie zmienić.

3. Substancje nierozp. w HCl. 5 g HgO ogrzewa się, mieszając co pewien czas, z 10 ml HCl i 50 ml wody przez 30 min na łaźni wodnej, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Może go być najwyżej 1,5 mg.

4. Substancje nielotne. 4 g HgO praży się w tyglu porcelanowym pod wyciągiem dopóty, dopóki HgO nie ulotni się. Osadu może być najwyżej 1 mg.

5. Siarczany. Roztwór 1 g HgO w 5 ml 9-proc. HNO_3 i 15 ml wody nie powinien zmienić się po dodaniu 5-proc. $Ba(NO_3)_2$.

6. Azotany. Na oziębioną mieszaninę złożoną z 1 g HgO, 2 ml wody i 2 ml H_2SO_4 (1,84) nalewa się warstwę roztworu $FeSO_4$. W miejscu zetknięcia obu warstw nie powinien pojawić się barwny pierścień.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 460.

[2] Wg E. Mercka. Badanie preparatu żółtego jest podobne (oprócz próby 1). Żółty HgO różni się od czerwonego zachowaniem wobec $H_2C_2O_4$; wytrząsany z $H_2C_2O_4$ stopniowo zamienia się w biały, krystaliczny proszek.

Rtęć metaliczna

Hg

Hydrargyrum (argentum vivum) — Ртуть — Mercury — Quecksilber

C. at. 200,59

Własności

Srebrzystobiały, ruchliwy, ciekły metal o gęstości 13,59546 w temp. 0 °C, 13,54616 w temp. 20 °C [1]. Krzepnie w temp. —38,84 °C, tworząc białą masę podobną do cyny, ciągliwą, kowalną i dającą się krajać nożem. Wrze pod normalnym ciśnieniem w temp. 356,95 °C. Czysta rtęć w temp. pokojowej nie zmienia się na powietrzu, lecz ogrzana prawie do wrzenia powoli utlenia się (HgO). Z wielką liczbą metali (lecz nie z żelazem) tworzy stopy — amalgamaty. W zwykłej temp. łączy się z siarką. Czysta rtęć wylana tworzy liczne, okrągłe, błyszczące i ruchliwe krople, zabrudzona zaś pokrywa się błonką i pozostawia długie pasma.

Hg nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza w rozcieńczonym HNO_3 lub gorącym, stęż. H_2SO_4. Pary Hg są trujące, dlatego należy ją przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach i pracować z nią pod dobrym wyciągiem, ustawiając sprzęt na dużej głębokiej tacy (rtęć się łatwo rozpryskuje).

Wymagania techniczne

	PN-56/C-80080		GOST 4658-49 [2]			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	R_1	R_2	R_3	AnalaR	zur Anal.
Zawartość Hg min., %			99,999	99,990	99,900		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nielotne	0,001	0,002	0,001	0,010	0,100	0,002	0,002
2) żelazo (Fe)	0,0003	0,0006					0,0003
3) substancje nierozp. w HNO_3						brak	0,002
4) inne metale (Pb)						brak	0,0001
						reakcji	
5) przydatność do polarografii							wg przep.

Otrzymywanie

W laboratorium chemicznym nie ma potrzeby otrzymywania rtęci, często natomiast zachodzi potrzeba jej oczyszczania. Oprócz sposobu oczyszczania opisano też otrzymywanie rtęci koloidalnej oraz wykorzystywanie resztek rtęci.

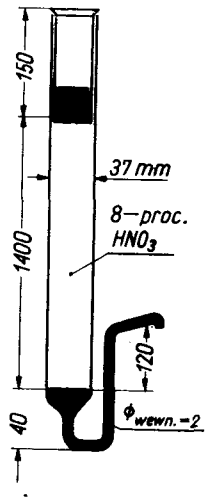
---

[1] P. także Poradnik, str. 118.

[2] Rtęć wszystkich gatunków powinna być srebrzystobiała, o powierzchni zwierciadlanej, nie zawierać zanieczyszczeń mechanicznych i całkowicie rozpuszczać się w HNO_3 (1,2). Rtęć gatunku R_1 i R_2 nie powinna przylepiać się do ścian czystego naczynia szklanego i pozostawiać śladów na białym, gładkim papierze lub gładkiej płytce porcelanowej. Badanie czystości — wg tej samej normy.

1) Rtęć koloidalna [1]. 30 ml roztworu Paala (p. str. 469) rozpuszcza się w 24 ml lod. CH_3COOH i przez kilka min ogrzewa się na łaźni wodnej, aż zniknie zapach H_2S. Następnie mieszając stale i dokładnie, wlewa się po kropli roztwór zawierający 0,375 g $HgCl_2$. Otrzymany koloid strąca się za pomocą Na_2CO_3, osad co najmniej 4 razy przemywa wodą, rozpuszcza w bardzo rozcieńczonym NaOH i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Pozostaje błyszczący, czarny proszek, którego roztwór daje się długo przechowywać w naczyniu zamkniętym.

2) Oczyszczanie rtęci [2]. Zanieczyszczenia rtęci mogą być różne: smar z kurków, powierzchniowe zanieczyszczenie, rozpuszczone metale. Smar z kurków można usunąć, myjąc rtęć benzyną i alkoholem lub gorącym 15-proc. NaOH. Powierzchniowe zanieczyszczenie można usunąć, sącząc Hg przez zamsz lub sączek z bibuły, którego wierzchołek przekłuto igłą. Można też sączyć przez szklany sączek G_1 lub lepiej G_2. Zanieczyszczenia pozostają na sączku. Obce nieszlachetne metale rozpuszczone w rtęci usuwa się przez wytrząsanie z 5-proc. $Hg_2(NO_3)_2$, 15—20-proc. HNO_3, w końcu bardzo rozcień-



Rys. 24. Kolumna do oczyszczania Hg (*H. Lux, Technika laboratoryjna w chemii nieorganicznej*. PWN. Warszawa 1960, str. 82 rys. 4)

czonym HNO_3 i przemycie wodą. Zwykle to oczyszczanie przeprowadza się w odpowiedniej kolumnie (rys. 24). Rtęć rozbita na drobne kuleczki (po przejściu przez jeden lub dwa umieszczone nad sobą sączki z bibuły albo sączek szklany) spada poprzez roztwór HNO_3 i pozbywa się zanieczyszczeń. Oczyszczona rtęć wycieka kapilarą do podstawionego naczynia. Czasem pionowa rura kolumny posiada boczne wgłębienia w celu przedłużenia drogi kuleczek rtęci. Po oczyszczeniu rtęć przemywa się wodą w celu usunięcia HNO_3, suszy za pomocą bibuły filtracyjnej i ogrzewa (w próżni).

[1] Kariakin i Angiełow, str. 453.
[2] Lux, str. 81; P. W. Schenk i G. Brauer, p. Brauer, t. I, str. 25; Kariakin i Angiełow, str. 451.

Małe ilości Hg można także oczyszczać przez mycie takimi samymi objętościami nasyconego na zimno roztworu $KMnO_4$ dopóty, dopóki barwa roztworu $KMnO_4$ nie będzie się w ciągu 30 sek zmieniać. Następnie przemywa się wodą, wodą z HNO_3 (co powoduje łączenie się kuleczek rtęci), znowu wodą i suszy.

W celu końcowego oczyszczenia rtęci poddaje się ją destylacji próżniowej, szczególnie gdy trzeba usuwać z Hg metale szlachetne (Ag, Au, Pt). Do tego celu używa się automatycznie działających aparatów [1].

Dobrą, lecz nieco kłopotliwą metodą oczyszczania Hg jest elektroliza [2]. Do grubościennego krystalizatora o średnicy 20—25 cm wlewa się 3—4 kg rtęci. Rurka z wtopionym drucikiem platynowym i rtęcią służy do łączenia oczyszczanej rtęci z biegunem dodatnim źródła prądu stałego. Katodą jest zlewka z rtęcią, do której włożono rurkę z wtopionym drucikiem platynowym. Elektrolitem jest 5-proc. HNO_3 (cz. lub techn.), którego wlewa się tyle, że sięga ponad zlewkę. Elektrolizuje się prądem o 5—6 V i 5—8 A, mieszając przy tym mechanicznie rtęć w krystalizatorze i roztwór. Po upływie 5—10 min roztwór zabarwia się na ciemny, prawie czarny kolor. Nie przerywając prądu, usuwa się kwas lewarem i wlewa świeży 5-proc. HNO_3, postępując tak jeszcze kilka razy (3—8) dopóty, dopóki kwas nie przestanie się barwić. Wówczas zlewa się kwas, rtęć przemywa wodą i suszy.

3) Wykorzystywanie resztek Hg [3]. Resztki roztworów Hg odparowuje się i ogrzewa z HNO_3 do zupełnego rozpuszczenia się. Roztwór odparowuje się do sucha, ługuje wodą, sączy, dodaje wody królewskiej i ponownie odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w gorącej wodzie, sączy i po zakwaszeniu HCl nasyca H_2S. Otrzymany osad siarczków ogrzewa się z roztworem $(NH_4)_2S$ i sączy. Pozostałe siarczki przemywa się wodą i ogrzewa z HCl, aż ustanie wydzielanie się H_2S. Ciecz dekantuje się, osad HgS przemywa wodą do zaniku odczynu kwaśnego, rozpuszcza w wodzie królewskiej, odparowuje do sucha, ługuje wodą, sączy i do przesączu dodaje roztwór KOH. Żółty osad HgO przemywa się starannie wodą i przerabia na odpowiednią sól rtęciową.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Substancje nierozpuszczalne w HNO_3. Ogrzewa się 10 g Hg z 60 ml HNO_3 (1 : 1). Rtęć powinna rozpuścić się całkowicie.

2. Substancje nielotne. Odparowuje się 50 g Hg na łaźni piaskowej pod wyciągiem. Powinno pozostać najwyżej 1 mg pozostałości [4].

3. Inne metale. Ogrzewa się 5 g Hg z klarownym roztworem 5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ w 5 ml wody, wolnej od CO_2 przez 1 min na wrzącej łaźni wodnej. Powierzchnia rtęci powinna pozostać czysta.

---

[1] J. Wetzel: *Chem. Ztg.* 49, 373 (1925); A. Krethlow: *Z. techn. Phys.* **11**, 159 (1930); D. Gaux: *Chimie d'industrie* **70**, 216 (1953).

[2] Kariakin i Angiełow, str. 451.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 453.

[4] Wg Rosina przy odparowywaniu Hg (bez doprowadzania jej do wrzenia) powierzchnia rtęci powinna być zwierciadlana i bez nalotu (brak metali nieszlachetnych). Pozostałość po odparowaniu praży się do ciemnoczerwonego żaru przez 5 min. Osad odpowiada zawartości metali szlachetnych.

Rubid

Rb

Rubidium — Рубидий — Rubidium — Rubidium

C. at. 85,47

Własności

Srebrzystobiały metal, bardzo miękki (0,3 wg skali Mohsa), o gęstości 1,520 (18 °C), tt. 38,8 °C, tw. 696 ± 5 °C. Bardzo aktywny. Na powietrzu natychmiast utlenia się powierzchniowo, a nawet zapala; w tlenie zapala się samorzutnie, tworząc szereg nadtlenków. Wodę rozkłada z wydzieleniem H_2, przy czym zapala się. Przechowuje się go najczęściej w oleju parafinowym, gdyż w nafcie szybko się zmienia. Płomień palnika barwi na kolor czerwonofioletowy.

Wymagania techniczne wg E. Mercka [1] dla gatunku „LAB"

Zawartość rubidu (Rb) min., %	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) chlorki (Cl)	0,02
2) metale ciężkie (Pb)	0,005
3) żelazo (Fe)	0,005
4) glin (Al)	0,002
5) wapń (Ca)	0,01
6) magnez (Mg)	0,01
7) sód (Na)	0,5
8) potas (K)	0,2
9) cez (Cs)	0,15

Otrzymywanie

Otrzymuje się tak samo jak cez (str. 195). Zmienia się tylko skład mieszanin lub temperaturę, w której zaczyna się przemiana.

1) Z Rb_2CrO_4 lub $Rb_2Cr_2O_7$ i Zr. Skład mieszanin ten sam, lecz redukcja zaczyna się w temp. 700 °C względnie w 370 °C. Wydajność w przypadku Rb_2CrO_4 prawie ilościowa, w drugim — 80—90% (wystarcza mieszanina 1 : 10).

2) Rozkład RbN_3 zaczyna się w temp. 395 °C. Wydajność ok. 60%.

3) Redukcja RbCl wapniem. Mieszaninę przyrządza się w stosunku 10 g RbCl na 8 g Ca. Sposób otrzymywania taki sam, jak w przypadku Cs.

Rubidowy azotan

$RbNO_3$

Rubidium nitricum — Азотнокислый рубидий, нитрат рубидия — Rubidium nitrate — Rubidiumnitrat, salpetersaures Rubidium

C. cz. 147,47

Własności

Biała, krystaliczna substancja o gęstości 3,11 (20 °C). Istnieje w 3 odmianach, których temperatury przemiany wynoszą ok. 161 °C, 219 °C i 290 °C. Higroskopijna. Tt. 316 °C. W temp. 650 °C zaczyna się rozkładać na $RbNO_2$

[1] Wg katalogu z 1960/61 r.

i O_2. W 100 g wody rozpuszcza się 20,39 g $RbNO_3$ (w temp. 0,60 °C), a 617,11 g w temp. 118,3 °C (tw.) [1]. Łatwo tworzy roztwory przesycone. Łatwo rozpuszcza się w HNO_3.

Wymagania techniczne wg E. Mercka dla gatunku „LAB"

Zawartość $RbNO_3$ min., %	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) chlorki (Cl)	0,002
2) siarczany (SO_4)	0,01
3) azot całkowity (N)	0,003
4) ołów, miedź, żelazo, cynk po	0,0003
5) glin (Al)	0,001
6) wapń (Ca)	0,005
7) magnez (Mg)	0,0005
8) lit (Li)	0,00004
9) sód (Na)	0,01
10) potas (K)	0,1
11) cez (Cs)	0,05

Otrzymywanie

Do Rb_2CO_3 dodaje się obliczoną [2] ilość rozc. HNO_3, odparowuje do sucha i nadmiar kwasu usuwa przez ogrzewanie prawie do temp. topnienia. Sól rozpuszcza się w wodzie, mieszając odparowuje do sucha i suszy przez 3 godz w temp. 110 °C.

Rubidowy azydek

RbN_3

Rubidium azoicum — Азид рубидия — Rubidium azide — Rubidiumazid

C. cz. 127,49

Własności

Biała, krystaliczna substancja o gęstości 2,788. Tt. 321 °C. Nie eksploduje przy uderzeniu. Ogrzewana w próżni w rurze kwarcowej rozkłada się w temp. 395 °C (w rurze ze szkła jenajskiego zaczyna się rozkładać już w temp. 260 °C). W 100 g wody rozpuszcza się 107,1 g w temp. 16 °C, w 100 g bezw. alkoholu — 0,182 g w temp. 16 °C. W eterze nie rozpuszcza się.

Otrzymywanie

Otrzymuje się tak samo jak CsN_3.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 144.
[2] Gmelin, Nr systematyczny 24 (Rb), str. 116.

Rubidowy chlorek

RbCl

Rubidium chloratum — Хлористый рубидий — Rubidium chloride — Rubidiumchlorid

C. cz. 120,92

Własności

Bezbarwne, regularne kryształy o gęstości 2,803 (25 °C). Tt. 717 °C, tw. 1383 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 77,34 g w temp. 0,55 °C, 132,73 g w temp. 89,35 °C, a 146,65 g w temp. 114,0 °C (tw.). W alkoholu bardzo słabo rozpuszczalny: w 100 g alkoholu rozpuszcza się 0,078 g RbCl w temp. 25 °C.

Wymagania techniczne

	BTY MXП 2840-51[1])	E. Merck
Gatunek	Cz.	LAB
Zawartość RbCl min., %	98,5	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) potas (K)	0,5	0,2
2) siarczany (SO_4)		0,01
3) azot całkowity (N)		0,003
4) glin (Al)		0,001
5) magnez (Mg)		0,0005
6) ołów, miedź, żelazo, cynk maks. po		0,00040
7) lit (Li)		0,0003
8) sód (Na)		0,01
9) cez (Cs)		0,05

Otrzymywanie

1) 50 g Rb_2CO_3 rozpuszcza się[1]) w 100 ml wody, dodaje HCl (1,19; cz. d. a.) tyle, aby odczyn pozostał jeszcze słabo zasadowy (ok. 60 g), pozostawia na noc, sączy, dokładnie zobojętnia HCl i odparowuje do sucha.

2) Można otrzymać tak jak CsBr z tym, że roztwór Rb_2CO_3 zobojętnia się HCl, odparowuje do sucha, pozostałość rozpuszcza w małej ilości wody i RbCl strąca alkoholem. Przechowuje się w eksykatorze nad P_2O_5.

3) Otrzymywanie RbCl z karnalitu, patrz CsCl.

Rubidowy chromian

Rb_2CrO_4

Rubidium chromicum — Хромовокислый рубидий — Rubidium chromate — Rubidiumchromat

C. cz. 286,97

Własności

Żółte, rombowe kryształy, izomorficzne z K_2CrO_4 i K_2SO_4, o gęstości 3,518. W 100 g wody rozpuszcza się ok. 62 g soli w temp. 0 °C, a ok. 96 g w temp. 60,4 °C.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 467.

Otrzymywanie [1]

1) Przez odparowywanie roztworu CrO_3 zobojętnionego za pomocą Rb_2CO_3, którego daje się pewien nadmiar w celu zapobieżenia tworzeniu się $Rb_2Cr_2O_7$.

2) Można go otrzymywać tak samo jak Cs_2CrO_4.

Rubidowy dwuchromian

$Rb_2Cr_2O_7$

Rubidium bichromicum — Двухромовокислый рубидий — Rubidium bichromate — Rubidiumdichromat

C. cz. 386,93

Własności

Istnieje w 3 odmianach: jednoskośnej i dwu trójskośnych. Odmiana jednoskośna jest barwy pomarańczowej, o gęstości 3,021, trwała do temp. 300 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 4,45 g substancji w temp. 14 °C, a 39,1 g w temp. 65 °C.

Trójskośna odmiana jest barwy czerwonej, trwała do temp. 300 °C, o gęstości 3,125. W 100 g wody rozpuszcza się 4,40 g substancji w temp. 14 °C, a 37,5 g w temp. 65 °C.

Z roztworów o temp. wyższej od 35 °C wydzielają się obie postacie równocześnie. W temp. wyższych od 300 °C istnieje tylko druga odmiana trójskośna.

Otrzymywanie [1]

1) Przez odparowywanie roztworu, w którym na 1 mol Rb_2CO_3 przypadają 2 mole CrO_3.

2) Można też otrzymywać tak samo jak $Cs_2Cr_2O_7$.

Rubidowy węglan

Rb_2CO_3

Rubidium carbonicum — Углекислый рубидий, карбонат рубидия — Rubidium carbonate — Rubidiumcarbonat

C. cz. 230,95

Własności

Bezbarwna, rozpływająca się, krystaliczna substancja, topiąca się w temp. czerwonego żaru (837 °C). Stopiona atakuje platynę. W próżni zaczyna się rozkładać nieco poniżej temp. 740 °C. 100 g nasyconego roztworu zawiera 69,01 g Rb_2CO_3 w temp. 20 °C. W 100 g bezw. alkoholu rozpuszcza się 0,74 g substancji w temp. 19 °C.

[1] F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 635.

Rubidowy węglan

Wymagania techniczne

Wg E. Mercka preparat gatunku „LAB" powinien zawierać 99% Rb_2CO_3, chlorków do 0,002%. Inne zanieczyszczenia jak w przypadku RbCl z tym, że sodu (Na) może być więcej (do 0,02%), a cezu mniej (do 0,02%).

Otrzymywanie

1) Otrzymuje się tak samo jak Cs_2CO_3.

2) Do Rb_2SO_4 dodaje się [1] wody barytowej ($Ba(OH)_2$), przesącz z $(NH_4)_2CO_3$ odparowuje do sucha i pozostałość ługuje wodą. Z roztworu po jego stężeniu wydzielają się kryształy hydratu, które po ogrzaniu topią się w wodzie krystalizacyjnej pozostawiając bezwodną, porowatą i piaszczystą masę.

[1] Vanino, t. I, str. 409.

Selen

Se

Selenum — Селен — Selenium — Selen

C. at. 78,96

Własności

Występuje w kilku odmianach alotropowych:

1) Bezpostaciowy, w postaci proszku barwy od czerwonej do prawie czarnej w zależności od wielkości cząstek. Odmiana ta jest w temp. pokojowej trwała. Jej gęstość wynosi 4,26 (20 °C). Nie ma określonej tt.: mięknie w temp. ok. 50 °C. Rozpuszcza się w CS_2.

2) Bezpostaciowy, szklisty, o gęstości 4,28 (20 °C). Krucha masa dająca się rozcierać na proszek barwy ciemnoczerwonej. Nie ma określonej temp. topnienia. Prawdopodobnie wynosi ona ok. 200 °C; w 250 °C jest już zupełnie ciekły. Oziębiony poniżej temp. 50 °C zestala się. Słabo rozpuszczalny w CS_2.

3) Jednoskośny (α i β), zwany też krystalicznym. Powstaje z poprzedniej odmiany, np. przez krystalizację z CS_2. Gęstość 4,47 (20 °C), tt. niepewna: 170—180 °C. W CS_2 słabo rozpuszczalny (0,016% w temp. 0 °C, 0,1% w temp. 46,6 °C). Barwa ciemnoczerwona.

4) Heksagonalny (zwany też metalicznym). Błyszczące, szare lub czarne, heksagonalne kryształy o gęstości 4,80 (20 °C), tt. 220,2 °C i tw. 684,8 ± 0,1 °C. Przewodzą prąd elektryczny. W wodzie i alkoholu nierozp., bardzo słabo rozp. w CS_2 (2 mg w 100 ml w temp. pokojowej). Rozpuszcza się w eterze.

Selen i jego związki są toksyczne.

Otrzymywanie odmian selenu [1]

1) Bezpostaciowy Se w postaci proszku. Otrzymuje się przez redukcję związków Se w niewysokiej temp. Np. czerwony proszek wydziela się, gdy przepuszcza się SO_2 w temp. 15—20 °C przez wodny roztwór H_2SeO_3 zakwaszony HCl. Wydzielony osad przemywa się dopóty, dopóki nie usunie się Cl^- i SO_4^{2-}, po czym suszy w eksykatorze próżniowym nad $CaCl_2$.

Czarny proszek otrzymuje się przez działanie wrzącej wody na proszek czerwony. Suszy się jak poprzednio.

[1] Gmelin, Nr systematyczny **10** (Se), część A, zeszyt 1, str. 100; F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 376.

2) Szklisty Se bezpostaciowy. Topi się Se dowolnej odmiany i szybko chłodzi (np. naczynie z ciekłym Se zanurza się w metalicznej Hg i szybko porusza albo stopiony Se wlewa się cienkim strumieniem do zimnej wody).

3) Jednoskośny Se (α i β). Obie postacie powstają równocześnie z poprzednich odmian najczęściej pod działaniem CS_2 (mogą być także użyte inne rozpuszczalniki org.). Kilka gramów czerwonego, bezpostaciowego Se przez 2 godz ogrzewa się do wrzenia z 1 l CS_2 (chłodnica zwrotna). Otrzymaną ciecz, o barwie pomarańczowej ze słabo zielonym odcieniem, zabezpiecza się przed pyłem i pozostawia w temp. pokojowej do krystalizacji przez parowanie. Tworzą się duże czerwone kryształy α — Se obok drobniejszych pryzmatów β — Se.

4) Heksagonalny Se można otrzymać przez kondensację par Se w odpowiednio wysokiej temperaturze, przez bardzo powolne chłodzenie stopionego Se lub przez ogrzewanie poprzednich odmian w temp. wyższej od 130 °C. Np. ogrzewa się Se przez 10 lub więcej godz w wysokiej próżni do temp. 200 °C. Uzyskanie jednak preparatu nie zawierającego śladów innych odmian nie jest łatwe. Można go np. otrzymać przez wielodniowe wygrzewanie w temp. 200 do 218 °C.

Inna metoda polega na powolnym chłodzeniu stopu. Np. stopiony Se oziębia się do temp. 150 °C, a następnie przez 24 godz utrzymuje w temp. 200 °C (w termostacie olejowym).

5) Koloidalny Se. Trwały zol otrzymuje się przez redukcję H_2SeO_3 za pomocą wodzianu hydrazyny. Ogrzewa się mieszaninę 90 ml wody i 5 ml 1,5 m $N_2H_4 \cdot H_2O$ do temp. 100 °C i w tej temperaturze dodaje 4 ml 0,1m H_2SeO_3. Gdy roztwór przyjmie ciemnożółte zabarwienie, dodaje się jeszcze 1 ml 0,1 m H_2SeO_3. Odstawia się palnik, ciecz przez 10 min stygnie, po czym rozcieńcza się wodą do 400 ml. Zol daje się przechowywać w ciemności przez dłuższy czas. Na świetle słonecznym szybko koaguluje. Roztwór zawiera 30 do $40 \cdot 10^9$ cząstek koloidalnych w 1 ml. Liczbę ich można potroić, wlewając od razu 5 ml 0,1m H_2SeO_3 do silnie wrzącego roztworu $N_2H_4 \cdot H_2O$. Przez dializę roztwór można uwolnić od elektrolitów.

Wymagania techniczne

	ZN-60/MPCh/N-904		GOST 5455-50	B. D. H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.[1])	AnalaR	LAB
Zawartość Se min., %	99,5	99,0	99,7	99	99,5
Temp. topnienia				220—222°C	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) wilgoć	0,1	0,1	0,10	0,1	
2) substancje nierozp. w kwasach				brak	
3) substancje nielotne (w temp. 350°C)	0,1	0,2	0,20[2])	0,1	0,2
4) związki siarki (S)	0,01	0,02	0,02	0,003	
5) azot ogólny (N)	0,02	—		0,02	
6) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,01		0,005
7) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,005	0,008	0,005
8) tellur (Te)	0,002	0,005	0,03	0,1	
9) miedź (Cu)				0,02	

[1]) Selen techn. p. GOST 10298-62, analiza jego — GOST 10431-63.
[2]) W skład tej pozostałości wchodzą: S, Te, Pb i Fe.

Otrzymywanie czystego Se

1) 100 g techn. Se zalewa się[1] 480 g 38-proc. HNO_3 i pozostawia pod wyciągiem przez 1—2 dni dopóty, dopóki Se nie przestanie się rozpuszczać. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temp. 70—80 °C aż do rozpuszczenia Se, sączy (jeśli potrzeba) i odparowuje do sucha. Pozostałość suszy się w celu usunięcia HNO_3. Otrzymany SeO_2 rozpuszcza się w 550 ml wody, sączy, przesącz odparowuje do objętości 90 ml i powoli chłodzi. Odsącza się wydzielone duże kryształy H_2SeO_3 i przemywa je małą ilością zimnej wody. Kwas ten przekrystalizowuje się jeszcze 1 lub 2 razy, rozpuszcza w wodzie (100 g w 1 l), zakwasza 10—30 ml HCl (cz.) i nasyca SO_2 (potrzeba 6—8 godz, aby wytrącił się Se). Osad odsącza się, przemywa w celu usunięcia Cl^- i SO_4^{2-} i suszy, podwyższając stopniowo temperaturę do 200 °C. Otrzymuje się preparat (ch. cz.) w postaci szarego, drobnokrystalicznego Se metalicznego.

2) Handlowy Se zawiera niewielkie ilości S, Fe i Te. Oczyszcza się go przez kilkakrotne utlenianie i redukcję[2]. Selen utlenia się do SeO_2, stosując odpowiednio czyste odczynniki. Otrzymany SeO_2 przesublimowuje się, następnie rozpuszcza w wodzie, sączy (jeśli potrzeba) i redukuje na łaźni wodnej 10-proc. roztworem $N_2H_4 \cdot H_2O$, unikając jego nadmiaru, gdyż Se przechodzi wtedy do roztworu (poliselenki). Osad Se odsącza się, dekantuje kilka razy gorącą wodą i przemywa tak długo, aż przesącz przestanie zabarwiać się na niebiesko po dodaniu KJ i skrobi. Proces utleniania i redukcji Se powtarza się. Przemyty osad Se suszy się w temp. 170 °C i ewentualnie destyluje (w aparaturze kwarcowej) w strumieniu N_2 w celu usunięcia resztek wilgoci.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Se. Rozpuszcza się 0,5 g Se, ogrzewając łagodnie z 20 ml 70-proc. $HClO_4$ w przykrytej zlewce, chłodzi i rozcieńcza wodą do 250 ml. Do 25 ml tego roztworu dodaje się 100 ml wody i 5 g KJ i miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}001974$ g Se.

2. Rozpuszczalność w HNO_3. 1 g Se rozpuszcza się w 5 ml stęż. HNO_3 i rozcieńcza wodą do 50 ml. Roztwór powinien być klarowny i prawie bezbarwny.

3. Substancje nielotne. Lekko praży się 2 g Se. Może pozostać najwyżej 2 mg osadu.

4. Miedź. Dokładnie miesza się 0,5 g Se z 1 g bezw. Na_2SO_4, dodaje 1 ml stęż. H_2SO_4, praży w tyglu kwarcowym, najpierw ostrożnie w celu ulotnienia się Se, a następnie do czerwonego żaru. Pozostałość rozpuszcza się, ogrzewając z 4 ml 5 n HCl i 5 ml wody, po czym rozcieńcza wodą do 20 ml. Do 2 ml tego roztworu R (reszty używa się do następnej próby) dodaje się 5 ml wody, 1 g kwasu cytrynowego, 5 ml 5 n NH_4OH i 1 ml 0,1-proc. dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Żółte zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia pojawiającego się po dodaniu 1 ml podanego odczynnika do roztworu zawierającego w tej samej objętości 0,01 mg Cu^{2+}, 1 g kwasu cytrynowego i 5 ml 5 n NH_4OH.

5. Żelazo. Do 5 ml roztworu R (p. próba 4) dodaje się 5 ml wody, 1 kroplę 0.1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej jak przy badaniu np. KH_2PO_4 (str. 577).

6. Siarka. Rozpuszcza się 1 g Se w 5 ml stęż. HNO_3 i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody, dodaje 5 ml

[1] Kariakin i Angiełow, str. 482.
[2] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 376.

50-proc. $N_2H_4 \cdot H_2O$ i 5 ml 5 n HCl, gotuje w celu strącenia Se, sączy, przesącz odparowuje do ok. 40 ml, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

7. *Tellur.* Ogrzewa się 0,2 g Se z 1—2 ml stęż. HNO_3 na łaźni wodnej i odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w ok. 10 ml wody, zobojętnia, dodając 0,1 n NaOH do pH = 7, dodaje 0,25 g NH_4Cl, 3 ml 5 n NH_4OH, 0,5 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ oraz 1 ml 1-proc. gardinolu (teepolu) i rozcieńcza wodą do 50 ml. Pozostawia się na kilka min w celu odtlenienia, dzieli na 2 równe części i jedną z nich poddaje badaniom polarograficznym w zakresie —0,4 do —0,9 V. Do drugiej części dodaje się 1 mg Te i w ten sam sposób bada. Wysokość fali otrzymanej za pierwszym razem nie może być większa od wzrostu wysokości fali w drugim roztworze.

8. *Azot całkowity.* 0,1 g Se ogrzewa się z 2 ml stęż. H_2SO_4 i 0,5 g katalizatora (84 g K_2SO_4, 13 g $HgSO_4$ i 2,6 g Se zmieszane dokładnie), aż mieszanina będzie bezbarwna, a potem jeszcze przez 30 min, chłodzi, mieszaninę przenosi do mikroaparatu Kjeldahla, używając do tego celu 10 ml wody, dodaje 15 ml 50-proc. NaOH zawierającego 0,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ i destyluje z parą wodną do odbieralnika zawierającego 4 ml wody i 1 ml 0,1 n HCl dopóty, dopóki nie uzyska się 50 ml destylatu (w ciągu ok. 6 min). Wykonuje się drugą próbę, biorąc 0,025 mg NH_4^+ zamiast próbki Se. Do 20 ml obu destylatów dodaje się po 30 ml wody i po 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu badanego nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego.

9. *Wilgoć.* 5 g Se suszy się przez godz w temp. 110 °C. Strata masy nie powinna przekraczać 5 mg.

Selenawy kwas

H_2SeO_3

Acidum selenosum — Селенистая кислота — Selenious acid — Selenige Säure

C. cz. 128,97

Własności

Bezbarwne, heksagonalne, pryzmatyczne kryształy o gęstości 3,004 (15 °C), w suchym powietrzu tracą wodę i tworzą SeO_2. W wilgotnym powietrzu rozpływają się. Tt. 70 °C (tworzy się jasnożółta ciecz będąca roztworem SeO_2 w H_2O). Słaby kwas ($K_1 = 2{,}37 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$), łatwo redukujący się do Se. Silne utleniacze (O_3, H_2O_2, Cl_2) utleniają go do H_2SeO_4. *Trujący.*

H_2SeO_3 rozpuszcza się dobrze w wodzie i alkoholu (w 100 ml wody rozpuszcza się ok. 90 g w temp. 0 °C, a ok. 390 g w temp. 90 °C).

Gęstość roztworów [1] wodnych w zależności od stężenia jest następująca:

% wag. SeO_2	d^{15}	% wag. SeO_2	d^{15}	% wag. SeO_2	d^{15}
1	1,0072	6	1,0495	12	1,1047
2	1,0153	8	1,0674	14	1,1242
4	1,0321	10	1,0858	16	1,1443

[1] J. A. Beattie, p. Internat. Crit. Tables, t. 3, 1928, str. 55.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-879		TU GKX OPU 123-59		Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość H_2SeO_3 min., %	98,0-102,0	97,0-103,0	99	97	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nielotne	0,05	0,1	0,1	0,2	0,10
2) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	wg przep.
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,003	0,005	
4) siarczany i seleniany (SO_4)	0,04	0,08	0,05	0,10	wg przep.
5) azotany (N)	0,02	0,05	0,05[1])	0,05[1])	
6) metale ciężkie (Pb)	0,010	0,020	0,02	0,05	
7) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,002	0,005	
8) tellur (Te)	0,005	0,005			

Otrzymywanie

1) Na 100 g Se działa się[2]) 400 ml HNO_3 (1,18; cz.) w temp. pokojowej (pod wyciągiem). Gdy ustanie wydzielanie się tlenków azotu (po upływie 2 dni), ogrzewa się na łaźni wodnej w temp. 50—60 °C do zupełnego rozpuszczenia się Se. Następnie roztwór odparowuje się do sucha w temp. 75—80 °C i rozciera osad łopatką lub tłuczkiem. Suchą pozostałość rozpuszcza się w 640 ml wody, sączy, odparowuje do 1/4 objętości i chłodzi. Wydzielone kryształy odsącza się i przemywa bardzo małą ilością zimnej wody. Z ługu pokrystalicznego i wód z przemywania uzyskuje się dalszą porcję kryształów przez odparowanie do 1/4 objętości i chłodzenie.

Uzyskane kryształy przekrystalizowuje się jeszcze 2 razy (chroniąc roztwór, tak jak poprzednio, przed przedostaniem się pyłu, który redukuje H_2SeO_3 do Se) i przechowuje w słoju z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 150 g preparatu cz. d. a.

2) W porcelanowej parownicy rozpuszcza się[3]) SeO_2 (cz.) w małej ilości wody i roztwór stęża na łaźni wodnej (zabezpieczając przed pyłem) dopóty, dopóki nie zacznie się krystalizacja. Wydzielone po oziębieniu kryształy H_2SeO_3 odsącza się na sączku szklanym i jeszcze raz przekrystalizowuje z wody. Czysty produkt wyciska się bibułą i suszy przez kilka dni w eksykatorze próżniowym nad KOH (dłuższe przechowywanie H_2SeO_3 nad stęż. H_2SO_4 lub P_2O_5 powoduje dehydratację kwasu do SeO_2).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość H_2SeO_3. 0,25 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 3 g KJ w 10 ml wody, następnie 5 ml HCl i zamyka kolbę korkiem. Po upływie 10 min rozcieńcza się 50 ml wody i wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi, aż intensywność zabarwienia przestanie się dalej zmniejszać; następnie miareczkuje się ponownie 0,1 n J_2 do zabarwienia niebieskiego. Objętość tiosiarczanu, zmniejszona o objętość jodu, odpowiada zawartości H_2SeO_3. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = = 0,003224 g H_2SeO_3.

2. Rozpuszczalność. 1 g preparatu powinien rozpuszczać się całkowicie i klarownie w 5 ml wody lub 5 ml alkoholu.

[1]) Azot całkowity (N).
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 272.
[3]) Fehér, p. Brauer, t. I, str. 389.

3. Pozostałość po prażeniu. Praży się 1 g preparatu do stałego ciężaru. Nie powinno pozostać więcej niż 1,0 mg osadu.

4. Seleniany, siarczany. Rozpuszcza się 0.5 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 2 krople HCl i 1 ml 12-proc. $BaCl_2$. W ciągu 10 min nie powinno wystąpić zmętnienie.

Selenowodór

H_2Se

Hydrogenium selenatum — Селеноводород — Hydrogen selenide — Selenwasserstoff

C. cz. 80,98

Własności

Bezbarwny gaz o nieprzyjemnym zapachu zgniłej rzepy, *silnie trujący* (bardziej niż H_2S), działa silnie na błony śluzowe oczu, nosa i krtani (katar selenowy). 1 l gazu w warunkach normalnych waży 3,66431 g. Gęstość cieczy 2,12 (—42 °C), stałego H_2Se 2,45 (—170 °C). Temp. kryt. 141 °C, ciśn. kryt. 91 atn. Tt. —65 °C, tw. —42 °C. W wodzie łatwo rozp.: w 1 obj. wody rozpuszcza się 3,77 obj. H_2Se w temp. 4 °C, 3,31 obj. w temp. 13,2 °C, a 2,70 obj. w temp. 22,5 °C. W roztworze wodnym dysocjuje jako kwas o wiele mocniejszy od H_2S: $K_1 = 1{,}30 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$. Pył, guma, a w obecności wilgoci powietrze, powoduje rozkład H_2Se.

Otrzymywanie [1]

Mieszaninę suchego H_2, nie zawierającego tlenu, oraz par Se przepuszcza się przez rurę do spalań, napełnioną pumeksem i ogrzaną do temp. 350—400 °C. Sposób wykonywania syntezy podobny do syntezy H_2S. Powstały H_2Se po przejściu przez naczyńka kondensacyjne, oziębione do temp. —20 °C i —40 °C, skrapla się ciekłym powietrzem i oczyszcza przez destylację w wysokiej próżni.

Selenowy kwas

H_2SeO_4

Acidum selenicum — Селеновая кислота — Selenic acid — Selensäure

C. cz. 144,97

Własności

Bezbarwne, pryzmatyczne lub igiełkowate kryształy, łatwo rozpływające się na powietrzu, o gęstości 2,95 (15 °C), tt. 58 °C. Przy silniejszym ogrzewaniu (powyżej 200 °C) następuje rozkład na SeO_2, O_2 i H_2O. Silny kwas (mocniejszy

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 378.

od H_2SO_4) i silniejszy utleniacz niż H_2SO_4: rozpuszcza np. Cu, Hg, Pd, Ag, Os, utlenia HCl. Istnieją hydraty jedno- i czterowodne. W wodzie łatwo rozpuszczalny: w 100 g wody rozpuszcza się 440 g w temp. 3,5 °C [1].

Wymagania techniczne wg BTU PY 2100-54 [2] dla gatunku cz.

Zawartość H_2SeO_4 min., %	80
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) pozostałość po prażeniu (siarczany)	0,2
2) chlorki (Cl)	0,005
4) kwas selenawy (H_2SeO_3)	0,1
3) siarczany (SO_4)	1,0
5) żelazo (Fe)	0,05
6) metale ciężkie (Pb)	0,02

Otrzymywanie

1) Utlenianie anodowe. 175 g H_2SeO_3 rozpuszcza się [2] w 1 l wody i poddaje elektrolizie w porcelanowej zlewce (2 l). Za diafragmę służy porowaty, porcelanowy cylinder o poj. 300 ml, napełniony HNO_3 (1,12) do poziomu równego z poziomem cieczy w zlewce. W diafragmie umieszcza się płytkę z nierdzewnej stali (katodę) o powierzchni 180 cm^2. Diafragmę otacza się płytką ołowianą o powierzchni 280 cm^2. Zlewkę wstawia się do łaźni o temp. 50—80 °C. Gęstość prądu anodowa 0,02—0,03 A/cm^2, napięcie 6—8 V, czas elektrolizy 50 godz. Koniec reakcji sprawdza się za pomocą H_2S: jeśli w próbce roztworu znajduje się jeszcze H_2SeO_3, strąca się Se.

Po skończonej elektrolizie roztwór przelewa się do zlewki, nasyca H_2S, sączy i w przesączu strąca H_2SeO_4 za pomocą 25-proc. roztworu $Pb(NO_3)_2$ (na każde 10 g H_2SeO_4 potrzeba 20 g soli). Osad $PbSeO_4$ odsącza się, przemywa wodą, umieszcza w zlewce, wlewa 400—500 ml wody na każde 100 g osadu, przepuszcza H_2S stale mieszając i pozostawia na kilka godz. Gdy osad PbS opadnie, wówczas roztwór sączy się i przesącz odparowuje do gęstości 2,25 (15 °C). Uzyskuje się oleistą ciecz o zawartości 85% H_2SeO_4 i czystości odczynnika w ilości 185 g (80%).

2) Utlenianie anodowe [3] można przeprowadzić w takim samym elektrolizerze, stosując katodę z nierdzewnej stali i anodę grafitową. Cieczą anodową jest roztwór zawierający 250 g H_2SeO_3 (cz.) i 2 g HCl w 1 l, katodową — — roztwór, zawierający 100 g HCl (cz.) w 1 l. Gęstość prądu anodowego 0,03 A/cm^2, katodowego 0,2—0,3 A/cm^2, napięcie 3,2—3,5 V (między elektrodami), temperatura 20—25 °C. Przy następnych elektrolizach stosuje się ciecz katodową, zawierającą 200 g H_2SeO_4 i 25—30 g HCl w 1 l. Otrzymany H_2SeO_4 sączy się i odparowuje w porcelanowej parownicy do zawartości 85—90% H_2SeO_4. Zawiera on do 1% H_2SeO_3.

3) Utlenianie za pomocą H_2O_2 [4]. 150 g przesublimowanego SeO_2 rozpuszcza się w 100 ml wody i powoli dodaje 500 g 30-proc. H_2O_2 (nie zawierającego inhibitorów). Mieszaninę gotuje się przez 12 godz, przepuszczając przez

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 132.
[2] Kariakin i Angielow, str. 273.
[3] Kariakin i Angielow, str. 274.
[4] L. I. Gilbertson i G. B. King, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 137. Inne metody p. Gmelin, Nr systematyczny 10 (Se). Część B, str. 74 i nast.

nią strumień O_2 i nałożywszy zwykłą chłodnicę na kolbę (na szlif). Otrzymany roztwór H_2SeO_4 stęża się. W tym celu oddestylowuje się główną masę wody, stosując pompkę wodną i przepuszczając stały strumień osuszonego (za pomocą P_2O_5) powietrza dopóty, dopóki temperatura roztworu nie wzrośnie do 150 °C (ok. 4 godz). Uzyskuje się 85—90-proc. H_2SeO_4. W celu dalszego odwodnienia można destylować pod ciśnieniem 1—2 mm Hg, przy czym temperatura w kolbie nie może przekroczyć 160 °C, gdyż inaczej nastąpi rozkład H_2SeO_4. Aby nie przegrzewać ścian kolby, podgrzewa się ciecz małą płytką grzejną, a nie łaźnią olejową. Stężenie jest zakończone, gdy nie kondensują się krople wody. Ciecz poddaje się krystalizacji: przelewa do płaskiej parownicy, chłodzi do temp. 10—15 °C i zaszczepia stałym H_2SeO_4 (uzyskuje się go przez oziębienie kilku ml cieczy mieszaniną oziębiającą (z CO_2)). W czasie krystalizacji parownicę umieszcza się w eksykatorze nad P_2O_5. Kwas tym łatwiej krzepnie, im bardziej był odwodniony. Kryształy uwalnia się od wilgoci, przepuszczając przez kilka dni osuszone za pomocą P_2O_5 powietrze pod ciśnieniem 5 mm Hg.

Uzyskuje się 187—191 g 97—98-proc. H_2SeO_4 (reszta — to H_2SeO_3) z wydajnością 96—97,5%.

Selenu dwutlenek

SeO_2

Acidum selenosum anhydricum — Селенистый ангидрид, двуокись селена — Selenium dioxide, selenious anhydride — Selendioxyd, Selenigsäureanhydrid

C. cz. 110,96

Własności

Bezbarwne kryształy (tetragonalne), trujące, higroskopijne. W stanie pary ma zabarwienie żółtawozielone i ostry, kwaśny zapach. Gęstość 3,954 ($d_{15}^{15\,3}$), tt. 340 °C (w zatopionej rurze); sublimuje w temp. 315 °C, tworząc długie igły. Substancje redukujące (np. pył z powietrza) redukują SeO_2 do Se. Łatwo rozpuszcza się w wodzie (38,4 g w 100 g wody w temp. 14 °C), rozpuszcza w alkoholu i acetonie. Gęstość roztworów wodnych, p. H_2SeO_3.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1962)		BTY-У-369-51[1])	B. D. H.
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	Cz.
Zawartość SeO_2 min., %	99,0	98,0	98	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O			0,01	
2) substancje nielotne	0,1	0,2	0,2	0,1
3) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,005	
4) siarczany i seleniany (SO_4)	0,05	0,1	0,1	
5) metale ciężkie (Pb)	0,015	0,05	0,05	
6) żelazo (Fe)	0,002	0,002	0,002	
7) tellur (Te)	0,005	0,005		

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 70.

Otrzymywanie

1) 100 g H_2SeO_3 (cz.) ogrzewa się na łaźni piaskowej przez kilka godz w ogniotrwałej kolbie o poj. 1 l w próżni (co najmniej 100 mm Hg) w temp. 200—250 °C. SeO_2 sublimuje i zbiera się w górnej części kolby.

2) W przedniej części trudno topliwej [1] rury szklanej (dł. 50—70 cm, szer. 4—5 cm) umieszcza się porcelanową łódeczkę z 60—70 g Se. Rurę zamyka się korkiem gumowym z rurką, przez którą doprowadza się silny strumień O_2. Czysty tlen przechodzi uprzednio przez dymiący HNO_3 i wieżę z watą szklaną, zmieszaną z P_2O_5. Za rurą umieszcza się kulę o poj. 2 l do zatrzymywania resztek SeO_2, porywanego strumieniem O_2. Ogrzewa się silnie palnikiem przednią część łódki, tak że Se topi się, a następnie zapala niebieskim płomieniem. Utworzony SeO_2 osadza się za łódką. Aby uniknąć zatkania rury, należy SeO_2 co pewien czas przesunąć dalej za pomocą drugiego palnika. Strumień O_2 musi być silny, żeby nie destylował wolny Se i nie barwił (na ciemno) utworzonego SeO_2. Po spaleniu Se, po upływie ok. 85 min, w łódeczce pozostają ewentualne zanieczyszczenia. Otrzymany SeO_2 w tej samej rurze poddaje się sublimacji w strumieniu O_2 dopóty, dopóki nie otrzyma się śnieżnobiałego produktu. Produkt jest bardzo czysty. Wydajność ok. 90% (w stosunku do Se).

3) SeO_2 można także otrzymać przez utlenianie Se kwasem azotowym [2]. Do ogrzewanego stęż. HNO_3 (cz.) stopniowo dodaje się czysty Se, a otrzymany roztwór H_2SeO_3 odparowuje na łaźni piaskowej do sucha i ogrzewa do początku sublimacji. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie i kroplami dodaje roztwór $Ba(OH)_2$ w celu usunięcia H_2SeO_4. Po przesączeniu ponownie odparowuje się do sucha. Osad SeO_2 proszkuje się i kilkakrotnie przesublimowuje w strumieniu O_2 (p. metoda 2). Zwykle wystarczy 2—3 razy przesublimować z porcelanowej parownicy do przykrywającej ją zlewki lub odwróconego lejka, którego rurkę zatkano watą szklaną. Uzyskany produkt zawiera zawsze (w odróżnieniu od otrzymywanego metodą 2) nieco wilgoci. Można go od niej uwolnić przez ogrzewanie w ciągu 3—4 godz w strumieniu powietrza w temp. 150 °C.

Siarka

S

Sulfur — Cepa — Sulphur (Sulfur) — Schwefel

C. at. 32,064 ± 0,003

Własności

Siarka istnieje w wielu odmianach alotropowych: dwu trwałych, krystalicznych (siarka rombowa S_α lub S_I i siarka jednoskośna albo pryzmatyczna S_β lub S_{II}), kilku odmianach krystalicznych metastabilnych i kilku bezpostaciowych i ciekłych.

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 386; Ch. R. Naeser, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 117 (spalanie Se w mieszaninie O_2 i NO_2); S. Y. Tyree i G. G. Marwin, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 127 (spalanie Se w O_2 w obecności platynowanego azbestu).

[2] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 387; R. H. Baker i R. N. Maxson, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 119.

Siarka rombowa, trwała w temp. pokojowej, tworzy kryształy barwy bursztynowej o gęstości 2,056 (18 °C). W temp. 95,5 °C przechodzi w siarkę jednoskośną. Szybko ogrzewana topi się w temp. 112,8 °C.

Siarka rombowa nie rozpuszcza się w wodzie, słabo w alkoholu i eterze, dobrze w CS_2 [1] (ok. 30 g w 100 g CS_2 w temp. 0 °C, a ok. 180 g w temp. 55 °C), rozpuszcza się także w CCl_4 (0,72 g w 100 g temp. 20 °C), benzenie (1,73 g w 100 g w temp. 20 °C), toluenie (1,82 g w 100 g w temp. 20 °C), chloroformie (1,25 g w 100 g w temp. 15,5 °C), acetonie i innych rozpuszczalnikach org. [2].

Rozpuszcza się także w skroplonym NH_3 i w gorącym roztworze NaOH. Łączy się z szeregiem niemetali (w powietrzu zapala się w temp. 261 °C) i metali już na zimno. Nie reaguje z J_2, N_2, Te, Au, Pt i Ir.

Siarka jednoskośna, o barwie jasnożółtej jest trwała w zakresie 95,5 do 119 °C. W temp. pokojowej stopniowo przemienia się w siarkę rombową. Gęstość 1,95, tt. 119,25 °C. Rozpuszcza się w CS_2.

Siarka plastyczna, powstała przez szybkie oziębienie stopionej siarki, jest mieszaniną odmian bezpostaciowych S_λ i S_μ, z których S_μ nie rozpuszcza się CS_2.

Siarka po stopieniu jest żółta i ruchliwa, lecz przy dalszym ogrzewaniu ciemnieje, staje się czerwonobrunatna i w pewnym momencie (powyżej temp.

Wymagania techniczne dla produktów handlowych

	WWT/POCh/ /Tow/4/63	WWT/POCh/ /Tow/5/63	ZN-55/MPCh/05-367		TY OPY 83-57	TY MXII 3704-53
Gatunek	Cz.[3]	Cz.[3]	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	Cz.
Siarka	„strącana"	„sublimowana"	„krystaliczna"		w laskach	w postaci proszku
Zawartość S min., %	99,5		99,5	99,0	99,6	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) wolny kwas (H_2SO_4)	wg przep.	wg przep.	wg przep.		0,05	0,2
2) rozpuszczalność w CS_2	całkowita					
3) rozpuszczalność w NaOH		wg przep.				
4) substancje nielotne	0,3	0,25	0,2	0,5	0,2	0,5
5) inne formy S	wg przep.				0,0005	
6) arsen (As)	0,0002	0,0004	0,0005	0,001	0,1	0,2
7) wilgoć	0,5		0,3	0,5	[5]	[6]
8) selen (Se)			wg przep.[4]			

[1] Gęstość roztworów S w CS_2 p. Poradnik, str. 156.

[2] Poradnik, str. 202.

[3] Badanie czystości, p. Farmakopea Polska III, str. 595 i 596.

[4] 2 g S ogrzewa się z 20 ml 10-proc. NH_4OH (cz. d. a.) do 35—40 °C i sączy. Przesącz odparowuje się do sucha na łaźni wodnej. Do pozostałości dodaje się 1 ml HNO_3 (1,15) i ponownie odparowuje. Do osadu dodaje się 3 ml 5-proc. NaH_2PO_2 (cz. d. a.): nie powinno się pojawić czerwone zabarwienie.

[5] Oprócz tego: metale ciężkie (Pb) do 0,002%.

[6] Oprócz tego: na sicie o 225 otw./cm² pozostaje maks. 3,5%.

160 °C) gęstnieje, tworząc nieruchliwą masę. Powyżej temp. 200 °C znowu rozpływa się, lecz nie jest już tak ruchliwa jak po stopieniu. Wrze w temp. 444,6 °C. Cząsteczki siarki są ośmioatomowe.

Otrzymywanie [1]

1) Siarka rombowa. Przez krystalizację z roztworów S w CS_2 w temp. pokojowej.

2) Siarka jednoskośna. Roztapia się siarkę w tyglu i pozostawia do skrzepnięcia. Gdy skrzepnie na powierzchni, przebija się powierzchniową skorupkę i wylewa resztę siarki. Na ścianach tygla pozostają igiełkowate kryształy S_β.

3) Siarka plastyczna. Czystą S ogrzewa się w atmosferze N_2 do temp. 250—350 °C i cienkim strumieniem wlewa do cylindra o wysokości co najmniej 60 cm, do którego od dołu stale dopływa zimna woda, a odpływa górną rurką odpływową.

4) Siarka strącona (mleko siarkowe, *sulfur praecipitatum, lac sulfuris*). 12,5 g świeżo palonego CaO gasi się 75 ml wody. Do otrzymanej masy dodaje się 25 g oczyszczonej S, a następnie 250 ml wody i gotuje przez godz, stale przy tym mieszając i co pewien czas uzupełniając wyparowaną wodę, po czym sączy przez płócienny sączek. Osad gotuje się jeszcze przez 30 min ze 150 ml wody i sączy. Oba połączone przesącze pozostawia się na kilka dni, sączy i rozcieńcza wodą do 600 ml. Następnie wlewa się 12-proc. HCl, aż ciecz nad powstałym osadem przestanie mieć żółte zabarwienie i zasadowy odczyn. Klarowną ciecz zlewa się znad osadu, który najpierw przemywa się przez dekantację, a następnie na sączku płóciennym dopóty, dopóki wody z przemywania nie przestaną reagować z $AgNO_3$ i wykazywać odczynu zasadowego. Osad wyciska się i suszy w temp. 30 °C.

Gdyby S zawierała Fe, co można poznać po szarozielonym zabarwieniu, to po strąceniu S zlewa się roztwór znad osadu, który przemywa się przez dekantację, a następnie zalewa 9—10-proc. HCl i pozostawia na kilka godz. Przemywa się i suszy jak poprzednio.

5) Siarka sublimowana (kwiat siarczany). Retortę napełnia się do połowy siarką i szyjkę retorty umocowuje za pomocą azbestu w bocznym tubusie dużej kolby tak, aby szyjka była skierowana nieco do góry. Zapobiega się w ten sposób przedostaniu stopionej siarki do kolby. Płomień palnika powinien obejmować całą retortę, aby siarka nie kondensowała się w jej górnej części. Pary siarki kondensują się na ścianach kolby w postaci bardzo drobnego proszku.

6) Siarka oczyszczona. Techniczną siarkę sublimuje się, rozciera i przesiewa. 10 cz. przesianej siarki miesza się z 7 cz. wody i 1 cz. NH_4OH i pozostawia na godz, często wstrząsając. Następnie siarkę przemywa się wodą, suszy w temp. do 30 °C i rozciera.

7) Siarka czysta [2]. Handlową siarkę można oczyścić przez kilkakrotną krystalizację z CS_2. 31,5 g S rozpuszcza się w 70 g CS_2 w temp. pokojowej, sączy i pozostawia w zamkniętej kolbie na lodzie. Wydzieloną siarkę odsącza się i jeszcze kilka razy w ten sam sposób przekrystalizowuje. W końcu wyciska się bibułą, proszkuje i suszy przez kilka godz w temp. 90—100 °C.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 484 i nast.; Vanino, t. I, str. 71.
[2] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 310.

Tak oczyszczona siarka zawiera jeszcze substancje organiczne i zaadsorbowane gazy. Oczyszcza się ją więc w sposób następujący: w kolbie poj. 1 l ze szkła duranowego topi się 1 kg S płomieniem palnika. Kolbę przykrywa się odwróconym sączkiem szklanym i temperaturę powoli podwyższa dopóty, dopóki ciecz nie zacznie się pienić. Gdy ustanie wydzielanie się gazów, ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 g MgO (cz.) i gotuje 3—4 godz, po czym pozostawia się na noc w temp. 125 °C. Na dnie kolby osiada czarny szlam, który razem z MgO szybko odsącza się przez warstwę waty ze szkła duranowego. Przesącz jeszcze 4 razy gotuje się przez 25—30 godz, dodając za każdym razem MgO w ilości 1% i sącząc przez watę szklaną. Po tych długotrwałych zabiegach (100—120 godz) bardzo powoli chłodzi się. Otrzymany produkt jest całkowicie pozbawiony gazów. Przechowywany jednak przez wiele dni na powietrzu przestaje być tak czysty.

Siarkę można także oczyścić przez kilkakrotną destylację w próżni, odrzucając przedgon i niedogon.

8) Siarka koloidalna [1]:

a) Rozpuszcza się oddzielnie 7,2 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (cz. d. a.) w 50 ml wody i 6,4 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ (cz. d. a.) w 50 ml wody. Do roztworu Na_2S dodaje się 1,5 ml roztworu Na_2SO_3, a następnie, stale mieszając, dodaje się roztworu 2,7 g stęż. H_2SO_4 w 10 ml wody, jak długo jeszcze nie pojawia się zmętnienie (ok. 8 ml). Do roztworu Na_2SO_3 dodaje się 5,5 g stęż. H_2SO_4 i stale mieszając wlewa się roztwór Na_2S. Przykrytą mieszaninę pozostawia się na godz, po czym sączy przez sączek fałdowany, osad przemywa od strony zewnętrznej sączka 100 ml wody i rozpuszcza na sączku w 300 ml wody (peptyzacja). Z przesączającego się żółtawobiałego roztworu koloidalnego siarki wlewa się 5—10 ml do 300 ml wody i uzyskuje się piękny, czerwonawo opalizujący zol siarki. Po 24 godz sączy się. Zol utrzymuje się tygodniami.

b) Bardziej stężony roztwór koloidalny siarki uzyskuje się w sposób następujący: do osadu S na sączku (p. poprzednia metoda) po przemyciu dodaje się tyle 10-proc. agaru i rozc. NaOH, że powstały roztwór koloidalny zawiera 0,6% agaru i 0,4% NaOH w stosunku do suchej masy siarki. Po zlaniu znad osadu otrzymuje się bardzo trwały zol.

Siarkawy kwas

H_2SO_3

Acidum sulfurosum — Сернистая кислота — Sulphurous (sulfurous) acid — Schweflige Säure

C. cz. 82,078

Własności [2]

Bezbarwna, kwaśna ciecz o duszącym zapachu SO_2. Stałe dysocjacji: $K_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$ w temp. 25 °C. Na powietrzu stopniowo utlenia się do H_2SO_4. Dlatego naczynia należy prawie całkowicie napełniać, szczelnie zamykać i przechowywać w zimnym miejscu [2].

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 312.

[2] Gęstość ($d^{15,5}$) roztworów H_2SO_3 p. Poradnik, str. 132.

Wymagania techniczne

Gatunek	Baker An. reag.	Rosin
Zawartość SO_2 min., %	6,0—9,0	6,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nielotne	0,005	0,005
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,0003
3) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
4) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,0002
5) żelazo (Fe)	0,0005	0,0005

Otrzymywanie

H_2SO_3 otrzymuje się przez nasycanie wody SO_2.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość SO_2. Waży się zamkniętą kolbkę zawierającą 50 ml 0,1 n J_2, szybko dodaje 2 ml badanego roztworu i ponownie waży. Nadmiar jodu miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,003203 g SO_2.

2. Substancje nielotne. Odparowuje się 20 ml badanego roztworu do sucha i praży przez 5 min do jasnoczerwonego żaru. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Chlorki. 10 ml badanego roztworu ogrzewa się z 2 ml 30-proc. H_2O_2 w małej kolbce przez godz na łaźni wodnej, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml. Do 20 ml dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Arsen. Odparowuje się 7 ml badanego roztworu z 0,5 ml H_2SO_4 na łaźni wodnej do ok. 1 ml, rozcieńcza do 5 ml i bada na As. Zabarwienie papierka z $HgBr_2$ może odpowiadać najwyżej 0,002 mg As.

5. Metale ciężkie. 10 ml badanego roztworu rozcieńcza się 15 ml wody i gotuje w celu usunięcia SO_2. Zobojętnia się rozc. NaOH, dodaje 2 ml 1 n CH_3COOH, rozcieńcza do 40 ml i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej. Ściemnienie roztworu nie powinno być większe niż w próbie kontrolnej, zawierającej w tej samej objętości 0,02 mg Pb^{2+}, 2 ml 1 n CH_3COOH i 10 ml wody siarkowodorowej.

6. Żelazo. 2 ml H_2SO_3 odparowuje się do sucha w porcelanowej parownicy. Do osadu dodaje się 1 ml HCl i 5 kropli HNO_3 i ponownie odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Siarki chlorek

S_2Cl_2

(Dwuchlorek dwusiarki)

Sulfur chloratum — Одноxлористая сера — Sulphur (sulfur) monochloride (disulphur dichloride) — Schwefelchlorür, Dichlordisulfan, Dischwefeldichlorid

C. cz. 135,03

Własności

Złocistożółta (w razie obecności SCl_2 jest zabarwiona pomarańczowo lub czerwono), oleista ciecz, dymiąca na wilgotnym powietrzu, o nieprzyjemnym, duszącym zapachu. Gęstość 1,6773 (20 °C), n = 1,670, tt. —77 °C, tw. 138 °C.

Rozpuszcza się w alkoholu, benzenie, eterze, CS_2, CCl_4. Łatwo rozpuszcza S (do 67% w temp. pokojowej). W wodzie rozkłada się na HCl, SO_2 i H_2S; wtórnie tworzą się $H_2S_2O_3$ i $H_2S_4O_6$. W niskiej temp. łączy się z Cl_2 na SCl_4, a w temp. pokojowej na SCl_2.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-441		BTY ИРЕА[1])
	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość chloru (Cl_2), %	51—53		
Gęstość w temp. 20°C	1,675—1,680		1,675—1,680
Pozostałość po prażeniu, %	0,1	0,2	
Temp. wrzenia, °C			136—138

Otrzymywanie [2])

W retorcie z tubusem topi się siarkę, przez przechylanie i obracanie zwilża nią ściany kolby i oziębia. Retortę ustawia się pionowo szyjką na dół. Szyjka przez gumowy korek wchodzi do podstawionej butelki, z której rurka odpływowa przez wieżę osuszającą prowadzi wprost do komina w wyciągu. Przez tubus wprowadza się starannie wysuszony Cl_2, a retortę ogrzewa płomieniem do 50—80 °C. Utworzony S_2Cl_2 ścieka do butelki. Surowy produkt po dodaniu nieco siarki oczyszcza się najpierw przez destylację pod ciśnieniem atmosferycznym, zbierając frakcję wrzącą powyżej 137 °C. Frakcję tę po dodaniu siarki poddaje się destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem 12 mm Hg w aparaturze zaopatrzonej w szlify. Czysty produkt wrze w temp. 29—30 °C (pod podanym ciśnieniem).

Siarki dwutlenek

SO_2

(Bezwodnik siarkawy)

Acidum sulfurosum anhydricum — Сернистый ангидрид, двуокись серы — Sulphur (sulfur) dioxide, sulphurous anhydride — Schwefeldioxyd.

C. cz. 64,063

Własności

Bezbarwny gaz o silnym, duszącym zapachu i gęstości 2,9265 g/l w warunkach normalnych. T. kryt. 157,2 °C, tt. —75,46 °C, tw. —10,02 °C. Skrapla się na ciecz bezbarwną o gęstości 1,46 (w temp. —10 °C). W handlu znajduje się w butlach stalowych (wg PN są one barwy czarnej z napisem w kolorze białym (**Dwutlenek Siarki SO_2**) i żółtym paskiem) o gwincie prawym. Ciśnie-

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 487.
[2]) Vanino, t. I, str. 97; F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 337.

nie SO_2 nad ciekłym SO_2 w tych butlach w temp. 20 °C wynosi 3,2 atn. Zmieszany z O_2 i ogrzany w obecności odpowiedniego katalizatora (np. Pt) przechodzi w SO_3. Niepalny. Rozpuszcza się w wodzie [1], w alkoholu (w 1 obj. nasyconego roztworu jest 216,40 obj. SO_2 w temp. 0 °C, 142,22 obj. w temp. 10 °C, 96,44 w temp. 20 °C), chloroformie, eterze, CS_2. Gęstość roztworów wodnych p. H_2SO_3.

W stężeniach $>$ 0,5 mg/l w powietrzu niebezpieczny dla życia.

Otrzymywanie

1) Handlowy SO_2 w butlach zawiera jako zanieczyszczenia H_2O, CO_2, O_2, N_2. Oczyszcza się [2], skraplając SO_2 i usuwając O_2 i N_2 za pomocą pompy. Usunięcie CO_2 jest prawie niemożliwe. Suszy się za pomocą stęż. H_2SO_4, następnie przepuszcza przez warstwę waty azbestowej i ponad P_2O_5 (umieszczonym na wacie szklanej).

2) Zupełnie czysty SO_2 otrzymuje się przez ogrzewanie stęż. H_2SO_4 z taką samą ilością Hg lub trzykrotną ilością Cu. W przypadku użycia Cu dobrze jest dodać nieco Hg jako katalizatora [3]. Reakcja przebiega wg równania: $Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$.

3) Przez ogrzanie roztworu SO_2 w bezw. alkoholu do temp. 50—60 °C. Alkohol podczas nasycania go SO_2 chłodzi się lodem.

4) Do kolby zawierającej nasycony roztwór Na_2SO_3 lub stały $Na_2S_2O_5$ wlewa się kroplami stęż. H_2SO_4. Otrzymany SO_2 suszy się.

Siarki trójtlenek

SO_3

(Bezwodnik siarkowy)

Acidum sulfuricum anhydricum — Серный ангидрид, трёхокись серы — Sulphur (sulfur) trioxide, sulfuric anhydride — Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid

C. cz. 80,062

Własności

Istnieje w kilku odmianach:

1) odmiana α, podobna do azbestu, o tt. 62,2 °C i prężności pary 73 mm Hg w temp. 25 °C. Odmiana trwała,

2) odmiana β, podobna do azbestu, o tt. 32,5 °C i prężności pary 344 mm Hg w temp. 25 °C. Odmiana nietrwała,

3) odmiana γ, szklista masa, o gęstości 1,9224 (20 °C), tt. 16,8 °C i tw. 44,5 °C. Prężność pary w temp. 25 °C 433 mm Hg. Odmiana nietrwała.

[1] Poradnik, str. 216.

[2] Lux, str. 433. Badanie techn. SO_2, p. Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t. II, str. 325.

[3] A. Stock, F. Henning i E. Kuss: *Ber.* 54, 1124 (1921).

Przez kondensację dobrze osuszonych par SO_3 powyżej temp. 27 °C otrzymuje się odmianę γ w postaci ciekłej. Poniżej temp. 27 °C w obecności śladów wilgoci powstaje mieszanina wszystkich odmian, którą można rozdzielić przez destylację frakcyjną.

W nieobecności katalizatorów SO_3 zaczyna się rozkładać dopiero w temp. >1000 °C. W obecności np. Pt rozkład zaczyna się w temp. >430 °C i w temp. 1000 °C jest już całkowity.

Zupełnie suchy SO_3 nie koroduje metali. Na powietrzu gwałtownie chłonie wilgoć i silnie dymi. Z wodą łączy się bardzo gwałtownie (należy dodawać do wody, a nie odwrotnie), wydzielając bardzo dużo ciepła i tworząc H_2SO_4. Zwęgla szereg związków organicznych (w zetknięciu z drewnem wydziela tyle ciepła na skutek dehydratacji, że zapala je).

W handlu znajduje się z dodatkiem stabilizatora, zapobiegającego polimeryzacji (przejściu z odmiany γ w odmianę α), lub bez stabilizatora.

Otrzymywanie

Przez ogrzewanie dym. H_2SO_4, kondensację par SO_3 i osuszenie za pomocą P_2O_5.

Oznaczanie zawartości SO_3

Zawartość SO_3 oznacza się tak samo jak w przypadku dym. H_2SO_4 (str. 534).

Siarkowodór

H_2S

Hydrogenium sulfuratum — Сероводород — Hydrogen sulphide (sulfide), sulfurated hydrogen — Schwefelwasserstoff

C. cz. 34,080

Własności

Bezbarwny gaz o nieprzyjemnym, przypominającym zgniłe jaja zapachu, silnie trujący [1], o gęstości 1,5384 g/l (w warunkach normalnych). T. kryt. +100,1 °C, tw. —60,3 °C, tt. —85,5 °C. W powietrzu pali się jasnoniebieskim płomieniem. Temp. zapłonu 260 °C. Zmieszany z powietrzem eksploduje (dolna granica 4,3%, górna 46% obj.).

Rozpuszcza się w wodzie [2] (woda siarkowodorowa): w 1 obj. H_2O rozpuszcza się 4,67 obj. H_2S w temp. 0 °C, 2,58 obj. w temp. 20 °C, 0,81 obj. w temp. 100 °C. Rozpuszcza się w bezw. alkoholu (1 g w 94,3 ml w temp.

[1] W stężeniach większych od 0,5 mg/l w powietrzu grozi śmiercią.
[2] Poradnik, str. 216.

20 °C) eterze (1 g w 48,5 ml w temp. 20 °C), glicerynie. Roztwory wodne są nietrwałe: H_2S utlenia się i wydziela się S.

Bardzo słaby kwas ($K_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ w temp. 18 °C, $K_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ w temp. 18 °C). Ma własności redukujące (dlatego np. nie można go suszyć stęż. H_2SO_4).

W handlu może być w butlach stalowych, które wg PN powinny być koloru białego z napisem barwy czerwonej (**Siarkowodór** H_2S) i czerwonym paskiem. H_2S jest w nich skroplony i znajduje się w temp. 20 °C pod ciśnieniem 17 atn.

Otrzymywanie

1) W laboratorium otrzymuje się [1] H_2S zwykle przez działanie rozc. HCl na FeS. Otrzymany H_2S obok par HCl zawiera zanieczyszczenia: H_2 (ok. 10%), CO_2, AsH_3, N_2, O_2. HCl można usunąć, przepuszczając H_2S przez wodę. W celu usunięcia AsH_3 przepuszcza się osuszony gaz przez U-rurkę naładowaną watą szklaną i suchym jodem. Tworzy się AsJ_3 (ciało stałe), a utworzony równocześnie HJ usuwa się, myjąc gaz wodą.

Gazy H_2, O_2 i N_2 można usunąć, kondensując H_2S za pomocą mieszaniny oziębiającej ze stałym CO_2.

2) H_2S z butli stalowych zawiera do 0,3% zanieczyszczeń. Oczyszcza się [2], przepuszczając przez roztwór KHS i roztwór $CrCl_2$ oraz skraplając.

3) H_2S wygodnie można otrzymać, ogrzewając [3] mieszaninę parafiny (1 cz.) z mieszaniną ziemi okrzemkowej i azbestu (1 cz.) i siarką (2 cz.) do temp. ok. 60 °C.

4) Czystszy H_2S otrzymuje się [1] przez działanie rozc. HCl na CaS. Otrzymany H_2S przepuszcza się przez płuczkę z H_2O, 2 płuczki z roztworem KHS, U-rurkę z $CaCl_2$ i w końcu kondensuje (—78 °C). Otrzymywany z tego kondensatu H_2S zawiera jeszcze drobne ilości CO_2.

5) Gaz bardzo czysty, nie zawierający powietrza i CO_2, można uzyskać w następujący sposób [1]: kolbę kulistą o poj. 1 l zamyka się korkiem gumowym, w którym są osadzone wkraplacz i rurka do odprowadznia gazu. Przez wkraplacz wprowadza się kolejno 250 ml nasyconego roztworu $MgCl_2$, 250 ml wody i 250 ml nasyconego roztworu NaHS. Po lekkim ogrzaniu wywiązuje się H_2S, którym najpierw wypiera się powietrze z kolby (do wyciągu!). Uzyskany H_2S suszy się za pomocą P_2O_5.

6) Szczególnie czysty H_2S uzyskuje się przez syntezę z pierwiastków [1]. Czysty H_2 wprowadza się do kolby, w której ogrzewa się S. Pary S razem z H_2 dostają się do pochyłej rury ogrzewanej elektrycznie do temp. 600 °C, napełnionej pumeksem wielkości ziarn grochu (katalizator). Zachodzi ilościowa przemiana H_2 w H_2S.

7) Czysty, nie zawierający HCl, siarkowodór można także uzyskać [1] przez działanie 20—30-proc. H_3PO_4 (cz. d. a.) na stęż. roztwór $Na_2S \cdot 9H_2O$ (cz. d. a.). Kwas wkrapla się powoli, a uzyskany gaz suszy za pomocą $CaCl_2$ i P_2O_5.

---

[1]) F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 313.
[2]) Lux, str. 433.
[3]) L. Palasciano: *Z. anal. Chem.* **111**, 263 (1937).

Siarkowy kwas

H_2SO_4

Acidum sulfuricum — Серная кислота — Sulphuric (sulfuric) acid — Schwefelsäure

C. cz. 98,078

Własności

Przezroczysta, bezbarwna i oleista ciecz, silnie żrąca. 100-proc. H_2SO_4 ma gęstość 1,834, tt. 10,37 °C. Ogrzewany zaczyna dymić w temp. ok. 30 °C, a wrzeć w temp. 290 °C, przy czym temp. szybko wzrasta do 338 °C, a stężenie spada do 98,3% (stęż. H_2SO_4). Stężony H_2SO_4 chciwie pochłania wilgoć z powietrza i zwęgla szereg związków org. Przy rozcieńczaniu [1] wydziela dużo ciepła (przy czym następuje zmniejszenie objętości roztworu) i z tego względu nie wolno wody wlewać do stężonego kwasu, a jeśli jest to już konieczne, należy zachować odpowiednie środki ostrożności. W żadnym zaś przypadku nie wolno wlewać wody do dymiącego kwasu siarkowego (p. $H_2S_2O_7$, str. 533). Stęż. H_2SO_4 ma własności utleniające.

Istnieją także hydraty: $H_2SO_4 \cdot H_2O$ — ciecz o gęstości 1,788 i tt. 8,56 °C; $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ — ciecz o gęstości 1,650 (0 °C) i tt. —39,51 °C oraz $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ — ciecz o tt. —28,36 °C i tw. 167 °C.

Wymagania techniczne

	PN-60/C-80014		GOST 4204-48			B. D. H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość H_2SO_4 min., %	95—97	93	93,56—95,60			98	95—97
d^{20}	1,8337—1,8364	⩾1,830	1,8300—1,8350			≈ 1,835	1,84
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) chlorki (Cl)	$6 \cdot 10^{-5}$	0,0005	0,0001	0,0002	0,0005	0,0002	$6 \cdot 10^{-5}$
2) azotany (NO_3)	0,0002	0,0005	0,0001	0,0002	0,0005	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0002
3) sole amonowe (NH_4)	0,0003	0,001	0,0001	0,0003	0,001	0,0005	0,0003
4) metale ciężkie (Pb)	0,0003	0,0006	0,0002	0,0005	0,0005	0,0002	0,0005[2]
5) żelazo (Fe)	0,0001	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001
6) arsen (As)	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$3 \cdot 10^{-6}$
7) selen (Se)	0,0002	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,0003
8) substancje redukujące $KMnO_4$ (O)	0,0003	0,001	wg przep.[3]			0,00015	0,0002
9) pozostałość po prażeniu	0,0007	0,005	0,001	0,002	0,01	0,0025	0,0005

[1] Gęstość roztworów wodnych, p. Poradnik, str. 120; prężność pary nad roztworami H_2SO_4, str. 244; temp. wrzenia roztworów H_2SO_4, str. 238.

[2] W tym ołowiu do 0,00025%.

[3] Do 60 ml H_2O daje się 20 ml badanego H_2SO_4, a po ochłodzeniu 0,5 ml (dla ch. cz. i cz. d. a.) lub 1 ml (dla cz.) 0,01 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać przez 5 min. Do porównania bierze się roztwór 20 ml kwasu w 60 ml H_2O.

Otrzymywanie

1) 100-proc. H_2SO_4 otrzymuje się przez zmieszanie stęż. H_2SO_4 z dym. H_2SO_4.

2) Oczyszczanie [1] techn. H_2SO_4. Do techn. H_2SO_4 dodaje się 1% (wagowo) CrO_3, pozostawia do sklarowania się i przelewa do retorty pireksowej. Retortę okłada się azbestem i wstawia do żelaznego kociołka służącego za łaźnię powietrzną. Szyjkę retorty wkłada się bezpośrednio do szerokiej rurki służącej za chłodnicę. Oddestylowuje się (pod wyciągiem, zachowując odpowiednie środki ostrożności) ok. 80—85% kwasu wlanego do retorty. Resztę wykorzystuje się jako mieszaninę chromową.

Przez przedestylowany H_2SO_4 przepuszcza się przez 16 godz powolny strumień H_2S, odstawia kwas na 2 doby i ponownie destyluje, odrzucając pierwszą i ostatnią partię (ok. 10%) destylatu. Otrzymuje się kwas ch. cz. Jeśli przerabia się tzw. kwas akumulatorowy, wystarczy sama destylacja (pierwsza).

3) Jeśli kwas zabarwi się na brunatno lub czarno, dodaje się H_2O_2. Wystarczy dodać 0,01—0,03% 30-proc. H_2O_2 i zamieszać, aby kwas zabarwił się na jasnożółto lub bursztynowożółto. Do zupełnie czarnego kwasu zużywa się do 1% H_2O_2. W tym przypadku tworzy się już dość dużo H_2SO_5, który można rozłożyć dodając H_2SO_3.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość H_2SO_4. 5 g preparatu rozcieńcza się do 50 ml i 10 ml roztworu miareczkuje 1 n KOH w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n KOH = 0,04904 g H_2SO_4.

2. Pozostałość po prażeniu. Z 109 ml preparatu po odparowaniu i wyprażeniu do stałego ciężaru może pozostać maks. 1 mg osadu.

3. Chlorki. 4,3 ml preparatu (8 g) ostrożnie dodaje się do 15 ml wody, rozcieńcza do 20 ml i dodaje po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Po 15 min zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

4. Azotany. Z 5,5 ml preparatu (10 g) wykonuje się próbę jak z dym. H_2SO_4 na str. 535.

5. Selen. Z 11 ml preparatu wykonuje się próbę jak na str. 535.

6. Metale ciężkie. 2,7 ml preparatu bada się jak na str. 535.

7. Ołów. Próbę wykonuje się jak na str. 535 z tym, że do roztworu porównawczego bierze się osad po odparowaniu 7,3 ml (a nie 8 ml) 10-proc. NH_4OH i $5 \cdot 10^{-6}$ g Pb^{2+} (a nie $6 \cdot 10^{-6}$ g).

8. Żelazo Z 2,7 ml preparatu postępuje się tak samo jak z dym. H_2SO_4 (str. 535) z tą różnicą, że do roztworu kontrolnego bierze się $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

9. Sole amonowe. Z 2,7 ml preparatu wykonuje się próbę jak z dym. H_2SO_4 (str. 535), używając do próby kontrolnej $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g NH_4^+.

10. Arsen. Próbę wykonuje się jak z dym. H_2SO_4, stosując roztwór 54 ml preparatu w 146 ml wody.

11. Substancje redukujące $KMnO_4$. Do 39 ml wody dodaje się 11 ml preparatu i następnie 0,05 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 280.

Sodowy amidek

$NaNH_2$

Natrium amidatum — Амид натрия — Sodium amide, sodamide — Natriumamid

C. cz. 39,012

Własności

Biała, krystaliczna substancja, o tt. 210 °C. Sublimuje powyżej temp. 400 °C. Ogrzana do temp. 500—600 °C rozkłada się na pierwiastki. Z wodą reaguje energicznie, tworząc NaOH i NH_3. Preparat należy przechowywać w zatopionych naczyniach, gdyż na powietrzu nie tylko ulega hydrolizie, ale i utlenia się, co powoduje detonację w czasie ogrzewania. Utleniony preparat należy zniszczyć.

Wymagania techniczne wg WWT (1962) dla gatunku cz.

Zawartość $NaNH_2$ min., %	96,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) NaOH	1,2
2) Na_2CO_3	1,4
3) $NaNO_2$	0,36
4) substancje nierozp. w H_2O	0,005
5) metale ciężkie (Pb)	0,006
6) żelazo (Fe)	0,001
7) chlorki (Cl)	0,006
8) siarczany (SO_4)	0,02

Otrzymywanie

1) Małe ilości $NaNH_2$ otrzymuje się [1] przez ogrzewanie Na o starannie oczyszczonej powierzchni w łódeczce niklowej, w rurze porcelanowej lub szklanej, w strumieniu dokładnie osuszonego NH_3, w temp. ok. 300 °C. Przed rozpoczęciem reakcji usuwa się powietrze (wypływający gaz powinien ulegać całkowitej absorpcji w wodzie). Również koniec reakcji sprawdza się podobnie: wypływający gaz chwyta się w probówce nad Hg, po czym probówkę zanurza się w wodzie. Jeśli gaz ulega całkowicie absorpcji, reakcja: $Na + NH_3 = NaNH_2 + H_2$ dobiegła do końca. Otrzymany produkt chłodzi się w powolnym strumieniu NH_3.

2) Większe ilości $NaNH_2$ otrzymuje się [2] w następujący sposób: w żelaznym garnku z przykrywą umieszcza się w niklowej parownicy (inny materiał reaguje z $NaNH_2$) na trójnogu 100 g czystego, starannie na powierzchni oczyszczonego Na [3]. W przykrywie, której brzegi uszczelnia się azbestem, są 3 otwory, w których w korkach z azbestu tkwią termometr, rurka doprowadzająca NH_3 i rurka odprowadzająca nadmiar NH_3 oraz H_2. Amoniak należy starannie osuszyć, przepuszczając przez długie rury z $NaNH_2$ (w kawałkach)

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 418.
[2] L. M. Dennis i A. W. Browne, p. Inorganic Syntheses, t. I. str. 74.
[3] Sodu przechowywanego pod ciekłymi węglowodorami nie należy używać, ponieważ w tym przypadku wprowadza się cyjanki do produktu końcowego.

lub BaO albo umieszczając ciekły amoniak w małych zbiornikach zawierających kilka gramów Na. Na przewodzie doprowadzającym NH_3 umieszcza się zawór nadciśnieniowy. Temperaturę utrzymuje się w pobliżu 350 °C (nie powinna spaść poniżej 250 °C, gdyż wtedy tworzy się NaH). Gdy metal stopi się, zanurza się w nim rurkę doprowadzającą NH_3. Reakcja ustaje po 5—7 godz. Wyjmuje się rurkę ze stopu, sprawdza, czy wypływający NH_3 nie zawiera H_2 (jak w metodzie 1) i chłodzi w strumieniu NH_3. Preparat kruszy się i przechowuje w słoju z doszlifowanym korkiem. Przez dłuższy okres przechowuje się go w zatopionych rurach.

3) Amidek sodowy w rozdrobnionej postaci (lecz mniej czysty) można otrzymać przez działanie Na na ciekły NH_3 w obecności katalizatora (Fe) [1]. Naczynie reakcyjne składa się z kolby z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszadło uszczelnione rtęcią i w chłodnicę zwrotną. Chłodnica składa się ze spirali szklanej lub cynowej umieszczonej w cylindrycznym naczyniu z blachy cynowej o podwójnych ścianach. Przestrzeń między ścianami wypełnia wata szklana. Wylot chłodnicy zamyka rurka z BaO (w czasie napełniania kolby amoniakiem). W czasie redukcji chłodnica łączy się z 2 płuczkami, z których pierwsza jest pusta, a druga napełniona olejem parafinowym lub stęż. NH_4OH.

W czasie reakcji przynajmniej dolną część kolby osłania się dobrym materiałem izolacyjnym, jak magnezja lub azbest. Aby polepszyć widoczność, można usuwać alkoholem szron z kolby.

Przystępując do syntezy najpierw usuwa się powietrze z aparatury, przepuszczając suchy, gazowy NH_3. Następnie w osłonie chłodnicy umieszcza się pokruszony, stały CO_2 i powoli wlewa aceton (ok. 1/5 pojemności osłony). W czasie reakcji co pewien czas dodaje się nowe porcje CO_2. Amoniak skrapla się i ścieka do kolby. Gdy kolbę napełni się w 3/5, przerywa się dopływ NH_3, usuwa rurkę doprowadzającą i szyjkę kolby zamyka korkiem. Na każdy mol Na, który ma się przerobić na $NaNH_2$, dodaje się do kolby 0,2—0,3 g sproszkowanego $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ i mieszaninę energicznie miesza przez 5—10 min, po czym dodaje dwu lub trzykrotnie więcej sodu niż azotanu sodowego i w dalszym ciągu miesza, lecz wolniej. Sól żelazowa ulega redukcji do Fe, który będzie katalizatorem w syntezie $NaNH_2$.

Następnie do kolby dodaje się 1—3 moli Na (w zależności od działania chłodnicy, która powinna całkowicie skraplać NH_3 ulatniający się na skutek ciepła reakcji). Sód do tej reakcji (oczywiście uprzednio oczyszczony) tnie się w oleju parafinowym na kostki, które łatwo będą przechodzić przez szyjkę kolby, przenosi do cylindra z eterem naftowym, zlewa eter i kostki suszy strumieniem suchego N_2 (do wprowadzenia Na do kolby reakcyjnej używa się kolbki z boczną szyjką, którą łączy się wężem gumowym z szyjką kolby). Gdy ustanie wydzielanie się H_2, wprowadza się nową porcję Na do kolby. Łącznie na 1 l skroplonego NH_3 można wprowadzić 4—10 moli Na. Należy jednak pamiętać, że $NaNH_2$ prawie nie rozpuszcza się w skroplonym NH_3 i dlatego w miarę tworzenia się $NaNH_2$ ciecz jest coraz trudniej mieszać. Miesza się ją powoli. Po wprowadzeniu ostatniej porcji Na miesza się ciecz jeszcze przez parę minut, podnosząc mieszadło do góry blisko powierzchni cieczy, aby zmyć resztki Na, które mogły być na ścianach kolby.

Jeśli potrzebny jest $NaNH_2$ w stałej postaci, usuwa się mieszadło i chłodnicę, kolbę zamyka korkami gumowymi (w jednym korku jest osadzona rurka). Katalizator i łatwiej rozpuszczalne zanieczyszczenia usuwa się, zlewając

[1] K. W. Greenlee i A.L. Henne, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 128.

ciecz znad osadu $NaNH_2$. Kolbę zaopatrzoną w rurkę z BaO pozostawia się na noc pod dobrym wyciągiem w celu odparowania NH_3. Na drugi dzień usuwa się resztki NH_3, stosując próżnię przez 10—30 min, po czym wpuszcza do kolby suchy N_2. Preparat kruszy się prętem wprowadzonym przez środkową szyjkę, przenosi do naczyń napełnionych suchym azotem i korek zalewa parafiną.

4) Otrzymywanie $NaNH_2$ z ^{15}N, p. odsyłacz 1.

Sodowy arsenian dwuzasadowy

$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$

(Wodoroarsenian sodowy, ortoarsenian dwusodowy)

Natrium arsenicicum albo arsenicum (bibasicum) — Двузамещённый мышьяковокислый натрий — Sodium arsenate dibasic — Dinatriumhydrogenorthoarsenat, Natriumarsenat

C. cz. 312,01

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,88. Szybko ogrzane topią się w temp. 57 °C. Powoli ogrzewane tracą 5 cząsteczek H_2O w temp. ok. 50 °C, a resztę w 100 °C. Po ogrzaniu do temp. 170 °C przechodzą w piroarseniany. Na gorącym powietrzu wietrzeją, w wilgotnym przechodzą w rozpływającą się sól dwunastowodną. Trujące.

Nasycony roztwór zawiera w temp. 0 °C 5,46% Na_2HAsO_4 (bezw. soli), w temp. 20,1 °C — 21,83%, a w temp. 34,0 °C — 35,09% [2]. Sól ta rozpuszcza się w glicerynie, słabo w alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-380		B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość Na_2HAsO_4 w preparacie wysuszonym min., %	99,5	99,0	98	
Woda maks., %	41,0	41,5		41
pH 5-proc. roztworu			8,8—9,0	
Największe ilości zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,001	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,02	0,01	0,002
4) azotany (NO_3)	0,003	0,004	0,002	0,002
5) węglany			0,1	
6) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,004	0,001	0,0008
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,0003
8) arsen III-wartościowy (As_2O_3)	0,005	0,01	0,005	0,002

[1] K. Clusius i E. Effenberger: *Helv. Chim. Acta.* **38**, 1834 (1955); P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 417.

[2] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 139.

Otrzymywanie

1) 100 cz. As_2O_3, 85 cz. $NaNO_3$ i 55 cz. Na_2CO_3 powoli [1] ogrzewa się do temp. czerwonego żaru w dużym, napełnionym do połowy i przykrytym tyglu. Pozostałość rozpuszcza się w 350 cz. wrzącej wody, sączy i krystalizuje, najlepiej w temp. 15—20 °C (wg krzywych rozpuszczalności [2] sól ta powinna wydzielać się dopiero powyżej temp. 21 °C).

2) 116 cz. As_2O_3 i 100 cz. $NaNO_3$ stapia się [1], stop rozpuszcza w ok. podwójnej ilości wody i dodaje ok. 150 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ do odczynu słabo zasadowego. Krystalizuje się jak w metodzie 1.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 3 ml 5 n HCl i 12 ml wody, ogrzewa przez 5 min na wrzącej łaźni wodnej, dodaje 4 g KJ, ogrzewa się dalej przez 10 min i chłodzi. Jod usuwa się miareczkując 0,1 n $Na_2S_2O_3$ i używając skrobi jako wskaźnika, dodaje 5 g $NaHCO_3$ i miareczkuje 0,1 n jodem. 1 ml 0,1 n J_2 odpowiada 0,01560 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 50 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Węglany. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 30 ml wody wolnej od CO_2 i ogrzewa na wrzącej łaźni, mieszając przy tym tak długo, aż zostaną usunięte wszystkie pęcherzyki powietrza. Dodaje się 5 ml 5 n HCl, dobrze miesza i obserwuje. Nie powinny pojawić się pęcherzyki gazu.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 2 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinna pojawić się opalescencja.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia w spokoju przez 2 godz. Nie może być zmętnienia ani osadu.

6. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 33) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno znikać całkowicie.

7. Arseniny. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 7 ml 5 n H_2SO_4 i 5 g $NaHCO_3$ i miareczkuje 0,1 n J_2, używając roztworu skrobi jako wskaźnika. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,1 ml 0,1 n J_2.

8. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody i 5 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylu. (1 obj. : 1 obj.), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Nie powinno dodać się więcej niż 0,01 mg Fe^{3+} do ślepej próby, aby uzyskać (w tych warunkach) to samo zabarwienie co w roztworze badanym.

9. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 3 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 40 ml wody i 7 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S w ciągu kilku sekund. Nie może być zmętnienia, a zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu otrzymanego w następujący sposób: 0,02 mg Pb^{2+} miesza się z 3 ml 5 n HCH_3COO, dodaje 0,01 mg Fe^{3+}, rozcieńcza wodą do 40 ml i przepuszcza H_2S w ciągu kilku sekund.

---

[1] Wulff: *Apoth. Ztg.* **20**, 1025 (1905).
[2] A. Rosenheim i St. Thon: *Z. anorg. Chem.* **167**, 6 (1927).

Sodowy arsenian trójzasadowy

$Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$

(Ortoarsenian sodowy albo trójsodowy)

Natrium arsenicicum (arsenicum) tribasicum — Трёхзамещённый мышьяковокислый натрий, ортоарсенат натрия — Sodiumarsenate tribasic — Natriumorthoarsenat

C. cz. 424,07

Własności

Bezbarwne kryształy o gęstości 1,76, topiące się w temp. 85,5 °C w swojej wodzie krystalizacyjnej, na powietrzu nie ulegają zmianie. Przy prażeniu tracą wodę całkowicie. W 100 g wody rozpuszcza się 28 g soli w temp. 15,5 °C [1]. W roztworze substancja ta stopniowo pochłania CO_2 i przechodzi w Na_2HAsO_4. *Trująca.*

Wymagania techniczne wg BTY PY 532-52 [2] dla gatunku cz.

Zawartość Na_3AsO_4 min., %	49,0
Straty suszenia	51,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005
2) chlorki (Cl)	0,003
3) siarczany (SO_4)	0,015
4) arseniny (As_2O_3)	0,005
5) azotany (NO_3)	0,005

Otrzymywanie [2]

1) Do roztworu H_3AsO_4 (cz.) dodaje się NaOH (cz.) do osiągnięcia pH 11,5—12,5 (błękit tymolowy barwi się na kolor ciemnoniebieski po dodaniu do próbki roztworu). Przy odparowywaniu na powietrzu wydzielają się kryształy tym większe, im wyższe jest pH. Wydajność 45—50%.

2) Rozpuszcza się 20 g As_2O_3 w roztworze zawierającym 25 g NaOH, dodaje 17,5 g $NaNO_3$ i roztwór odparowuje. Pozostałość praży się w temp. 500—600 °C. Po oziębieniu pozostałość rozpuszcza się w wodzie i stęża do krystalizacji. Wydziela się $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$, podczas gdy $NaNO_2$ (powstały w wyniku reakcji $As_2O_3 + 2\,NaNO_3 + 6\,NaOH = 2\,Na_3AsO_4 + 2\,NaNO_2 + 3\,H_2O$) pozostaje praktycznie całkowicie w roztworze. Wydajność 50—70%.

Sodowy arsenin

Na_3AsO_3

(Ortoarsenin sodowy albo trójsodowy)

Natrium arsenicosum (tribasicum) — Мышьяковистокислый натрий, арсенит натрия — Sodium arsenite — Natriumarsenit

C. cz. 191,89

Własności

Białe, drobne kryształy, w wodzie rozpuszczalne, słabo rozp. w alkoholu, silnie trujące.

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 139.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 388.

Otrzymywanie [1]

Do 250 ml NH_4OH (0,91; cz.) dodaje się małymi porcjami 100 g As_2O_3, energicznie mieszając. Ciecz rozgrzewa się i strąca się objętościowy osad soli amonowej. Mieszaninę pozostawia się na 1 godz, po czym powoli dodaje roztwór 125 g NaOH (cz.) w 200 ml wody. Roztwór miesza się. Osad powoli rozpuszcza się. Po przesączeniu roztwór odparowuje się w próżni na łaźni wodnej w temp. 80 °C do konsystencji syropu. Syropowatą ciecz przelewa się do parownicy i umieszcza w eksykatorze nad stęż. H_2SO_4 w temp. poniżej 0 °C. Po upływie doby wydzielają się drobne kryształy, które odsącza się, przemywa 40 ml alkoholu i suszy w eksykatorze nad H_2SO_4. Przechowuje się w słoju z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 42 g preparatu cz. z wydajnością 60—65%.

Sodowy azotan

$NaNO_3$

(Saletra chilijska)

Natrium nitricum — Азотнокислый натрий, нитрат натрия — Sodium nitrate, Chile saltpeter — Natriumnitrat, Chilesalpeter

C. cz. 84,995

Własności

Bezbarwne, romboedryczne kryształy układu heksagonalnego, o gęstości 2,26 (20 °C), rozpływające się na wilgotnym powietrzu. Topią się w temp. 308 °C. W temp. 380 °C zaczynają oddawać tlen i przechodzą w $NaNO_2$; w wyższych temp. wydziela się O_2, N_2 i NO_2. W temp. 725 °C ustaje wydzielanie się gazu. W 100 g wody rozpuszcza się [2] 70,7 g soli w temp. 0 °C, 88,0 g w 20 °C, 104,9 g w 40 °C, 124,7 w 60 °C, 148 g w 80 °C i 176 g w 100 °C.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-80259			GOST 4168-55			B. D. H.	Merck
	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $NaNO_3$ min., %:	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) wolny kwas (HNO_3)							0,05 ml N/1 %	0,006
2) wolna zasada (NaOH)								0,004
3) straty suszenia				1,0	1,0	1,5		
4) subst. nierozp. w H_2O	0,004	0,005	0,01	0,003	0,004	0,006		0,005
5) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,005	0,0005	0,002	0,005	0,0005	0,0005
6) chlorany i nadchlorany (Cl)	0,001	0,003	0,006	0,001	0,003	0,006		0,004 [3]

[1] Kariakin i Angiełow, str. 387
[2] Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) p. Poradnik, str. 139.
[3] Chlor całkowity (Cl).

Sodowy azotan

Gatunek	PN-/C-80259			GOST 4168-55			B. D. H.	Merck
	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal
7) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,02	0,005	0,005	0,01	0,005	0,003
8) fosforany (PO_4)	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,001	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
9) azotyny (NO_2)	0,0001	0,0005	0,001	0,0001	0,0005	0,001	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$
10) jodany (JO_3)	0,0005	0,002	0,004				$5 \cdot 10^{-5}$	wg przep.
11) metale ciężkie (Pb)	0,0003	0,0005	0,001	0,0003	0,0003	0,0005	0,002	0,0008
12) żelazo (Fe)	0,0001	0,0005	0,001	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
13) amon (NH_4)				0,001	0,003	0,005		0,002
14) potas (K)	0,005	nie norm.		0,005	nie norm.		0,005	0,005
15) wapń (Ca)	0,005	0,01	0,02[1]	0,002	0,005	0,005		0,002
16) magnez (Mg)				0,001	0,002	0,002	0,001	0,001

Otrzymywanie [2]

Oczyszczanie techn. $NaNO_3$. 1 kg techn. $NaNO_3$, zawierającego do 0,5% Cl^-, zalewa się w porcelanowej parownicy 200—300 ml wody tak, aby kryształy były ledwie nią przykryte. Sól miesza się przez 3—4 godz, kryształy odsącza i przemywa 2—3 razy porcjami po 30 ml wody. Uzyskuje się 800 g oczyszczonego $NaNO_3$, zawierającego do 0,01% Cl. Odsączony roztwór i wody z przemywania mogą służyć (6—7 razy, aż zawartość Cl^- wzrośnie do 25 g/l) do oczyszczania następnych porcji techn. $NaNO_3$, przy czym wydajność oczyszczania stopniowo wzrasta prawie do 100%. Oczyszczony $NaNO_3$ bada się na zawartość azotynów odczynnikiem Griessa. 500—600 g oczyszczonego preparatu rozpuszcza się, ogrzewając z 400—430 ml wody (gęstość roztworu ok. 1,46). Jeśli azotynów jest więcej niż 0,0005%, dodaje się odpowiednią ilość NH_4NO_3 i gotuje przez 2 godz. Zachodzi następująca reakcja:

$$NaNO_2 + NH_4NO_3 = NaNO_3 + N_2 + H_2O$$

W końcu roztwór sączy się, przesącz chłodzi do temp. pokojowej, kryształy odsącza i przemywa dwu- lub trzykrotnie 30 ml porcjami wody. Uzyskuje się ok. 350 g preparatu ch. cz.

Ług pokrystaliczny i wody z przemywania można wyzyskać (10—12 razy) do przekrystalizowywania dalszych porcji oczyszczonego $NaNO_3$, a później do oczyszczania techn. $NaNO_3$. Wydajność produktu ch. cz. stopniowo przy tym wzrasta.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozpuszczalne, wolny kwas lub zasada, chlor całkowity, jodany, magnez. Bada się jak KNO_3 (str. 553).

2. Chlorki. Do roztworu 2 g preparatu w 20 ml wody dodaje się po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

3. Siarczany. Ogrzewając, rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 10 ml alkoholu, miesza, ogrzewa do wrzenia, dodaje 0,3 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $3 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

4. Fosforany. Z 2 g preparatu wykonuje się próbę analogicznie jak z 1 g NH_4NO_3 (str. 24).

5. Azotyny. 10 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje po 1 ml 16-proc. H_2SO_4 i 5-proc. chlorowodorku *m*-fenylodwuaminy. W ciągu 5 min nie powinno wystąpić żółte zabarwienie.

[1] Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 362.

6. Metale ciężkie. Bada się jak KNO_3 (str. 553), biorąc do próby kontrolnej $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

7. Żelazo. 3 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

8. Wapń. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 15 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $4 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

9. Amon. 1 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 2 ml 33-proc. NaOH (nie zawierającego N) i 1 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu kontrolnego, zawierającego $2 \cdot 10^{-5}$ g NH_4^+, powinno być ciemniejsze niż próby.

10. Potas. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 1 ml 10-proc. $Na_3Co(NO_2)_6$ i 5 ml alkoholu i pozostawia na 10 min w temp. ok. 5 °C. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g K^+.

Sodowy azotyn

$NaNO_2$

Natrium nitrosum — Азотистокислый натрий, нитрит натрия — Sodium nitrite — Natriumnitrit

C. cz. 68,995

Własności

Drobne, bezbarwne lub lekko żółtawe rombowe kryształy. W handlu znajduje się również w postaci pałeczek lub granulek. Gęstość 2,168 ($d°$). Tt. 271 °C. Rozkłada się powyżej temp. 320 °C na Na_2O i N_2O_3. W wyniku reakcji tworzy się także NO, NO_2 i N_2.

W 100 g wody rozpuszcza się[1]: 73,0 g w temp. 0 °C, 81,8 g w 20 °C, 95,7 g w 40 °C, 112,3 g w 60 °C, 135,5 g w 80 °C, 163 g w 100 °C i 219,5 g w 128 °C (tw.). $NaNO_2$ nieco rozpuszcza się w alkoholu. Pod działaniem kwasów rozkłada się. W roztworach wodnych ma odczyn zasadowy i powoli utlenia się.

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-345		GOST 4197-48[2]	B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $NaNO_2$ min., %	98,0	96,0	98,0	98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002		0,005
2) chlorki (Cl)	0,02	0,04	0,005	0,005	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,015	0,03	0,005	0,01	0,01
4) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0002	0,002	0,0009
5) żelazo (Fe)	0,0004	0,001	0,0002	0,001	0,001
6) potas (K)	0,005	0,01	0,000	0,005	0,02[3]
7) wapń (Ca)					0,002

[1] Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) p. Poradnik, str. 139.
[2] Wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są zgodne ZN.
[3] Preparat „wolny od potasu" zawiera maks. 0,001% K.

Otrzymywanie [1]

1) 50 g $NaNO_3$ stapia się w porcelanowym tyglu z 60 g metalicznego Pb. Po ochłodzeniu stop ługuje się gorącą wodą, strąca rozpuszczony PbO za pomocą CO_2, chłodzi, odsącza osad Na_2CO_3 i $NaNO_3$, przesącz odparowuje do sucha, gotuje pozostałość z 200—250 ml alkoholu, odsącza nierozp. $NaNO_3$ i oddestylowuje alkohol. Pozostaje 30—35 g preparatu cz. w postaci białego proszku.

2) 100 g techn. $NaNO_2$ rozpuszcza się w 100 ml wody w temp. 70—80 °C, dodaje 1—2 g NaOH (cz.) w celu strącenia Fe i sączy. Przesącz odparowuje się do gęstości 1,45, sączy i chłodzi do temp. pokojowej. Kryształy $NaNO_2$ odsącza się, przemywa małą ilością zimnej wody. Przechowuje się w słoju z doszlifowanym korkiem. Uzyskany preparat jest cz. d. a.

Z ługu pokrystalicznego i wód z przemywania można uzyskać dalszą porcję kryształów cz. d. a. przez odparowanie, krystalizację i ponowne ich przekrystalizowanie.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $NaNO_2$. 1 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i roztwór rozcieńcza do 200 ml. 30 ml tego roztworu wlewa się powoli, stale mieszając, do mieszaniny złożonej z 50 ml 0,1 n $KMnO_4$, 300 ml wody i 25 ml H_2SO_4 (1,112). Po upływie 10 min dodaje się 3 g KJ i wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}003450$ g $NaNO_2$.

2. Substancje nierozp., p. badanie KNO_3 (str. 553).

3. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 5 ml 9-proc. HNO_3, stęża do 25 ml, chłodzi i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie wykonanej analogicznie z $5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

4. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 3 ml 25-proc. HCl, odparowuje do sucha, ogrzewa jeszcze przez 20 min, chłodzi i rozpuszcza w 30 ml wody. Do 15 ml tego roztworu dodaje się 0,3 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

5. Metale ciężkie. Roztwór 2 g preparatu w 5 ml wody odparowuje się z 5 ml 25-proc. HCl do sucha, ogrzewa jeszcze przez 20 min, chłodzi, rozpuszcza w 10 ml wody i 0,5 ml HCl, zobojętnia, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 15 ml i wysyca H_2S. Zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie, do której dodano $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 3,5 ml 9-proc. HNO_3 i odparowuje do sucha. Osad ogrzewa się przez 30 min do temp. 105 °C, chłodzi, rozpuszcza w 10 ml wody, dodaje 0,5 g Na_2SO_3 i 0,5 ml 25-proc. HCl, silnie wstrząsa, dodaje 0,5 ml roztworu dwupirydylu (p. str. 64), wstrząsa i pozostawia na 15 min. Różowe zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie, do której dodano $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

7. Wapń. Osad otrzymany tak samo jak w próbie 5 (do słowa „chłodzi") bada się jak 2 g $NaNO_3$ (str. 685), obserwując zmętnienie już po 2 godz (a nie 15).

8. Potas. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 3 ml 9-proc. HNO_3, odparowuje do sucha, ogrzewa przez 30 min na łaźni piaskowej, rozpuszcza w 4 ml wody, zobojętnia 15-proc. NaOH (jeśli potrzeba), rozcieńcza do 5 ml, dodaje 1 ml 10-proc. $Na_3Co(NO_2)_6$ i 5 ml alkoholu i pozostawia na 10 min w temp. ok. 5 °C. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, zawierającej $2 \cdot 10^{-3}$ g K^+.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 361.

Sodowy azotynokobaltan

$Na_3Co(NO_2)_6 \cdot 0{,}5H_2O$

(Sześcioazotynokobaltan sodowy)

Natrium cobaltinitrosum — Кобальтоазотистокислый натрий, гексанитрокобальтат (III) натрия — Sodiumcobaltinitrite — Natriumcobaltinitrit, Natriumhexanitrokobaltat (III)

C. cz. 412,94

Własności

Żółty lub brunatnawożółty, krystaliczny proszek, łatwo rozp. w wodzie, słabo rozp. w alkoholu i w eterze. Rozkłada się pod działaniem kwasów mineralnych, nie zmienia się pod wpływem CH_3COOH i podobnych kwasów org. Roztwory wodne nie są trwałe. Trwałość ich można zwiększyć, dodając kwasu octowego.

Wymagania techniczne

	TWT/FOCh/Odcz/44/59	GOST 4219-48	B. D. H	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz d. a.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość Co min., %		13,5—14,5	95[1])	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O		0,05		0,005
2) chlorki (Cl)	0,005		0,005	0,005
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,01	0,01
4) żelazo (Fe)	0,001		0,001	0,002
5) potas (K)	0,01		0,01	
6) czułość na potas	1 : 10000	wg przep.[2])	1 : 10000	0,005

Otrzymywanie [3])

1) Roztwór. 50 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz.) rozpuszcza się, ogrzewając z 50 ml wody. Oddzielnie rozpuszcza się 150 g $NaNO_2$ (cz.) w 500 ml wody. Ochłodzone roztwory miesza się. Do mieszaniny, stale mieszając (pod wyciągiem), dodaje się 50 ml 50-proc. CH_3COOH. Ciecz pozostawia się na pewien czas w spokoju, zlewa znad osadu i sączy. Otrzymuje się czysty odczynnik w postaci roztworu.

---

[1]) Zawartość substancji bezwodnej.

[2]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody i sączy (A). 15 g NaCl bez potasu rozpuszcza się w 75 ml wody i sączy (B). Do 4 kolb stożkowych (50 ml) wlewa się po 15 ml roztworu B, a następnie daje się do pierwszej kolby 0,05 mg K, do drugiej 0,1, a do trzeciej 0,2 mg K. Do wszystkich kolb dodaje się po 5 ml roztworu A. Po upływie 24 godz w pierwszych trzech kolbach powinien wydzielić się żółty osad i powinna być wyraźna różnica między nimi.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 382.

2) 150 g $NaNO_2$ (techn). rozpuszcza się w 150 ml ciepłej wody, chłodzi do temp. 40—50 °C, po czym wydziela się pewna ilość $NaNO_3$, dodaje 50 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ i małymi porcjami 50 ml 50-proc. CH_3COOH. Zachodzi reakcja: $CoCl_2 + 7\,NaNO_2 + 2\,CH_3COOH = Na_3Co(NO_2)_6 + 2\,NaCl + 2\,NaCH_3COO + NO + H_2O$. Po upływie pół godziny przepuszcza się silny strumień powietrza w celu usunięcia tlenków azotu. Ponieważ tworzy się znaczna ilość osadu, pozostawia się roztwór na 2 godz, po czym sączy. Jeśli przesącz nie jest przezroczysty, sączy się go ponownie przez ten sam sączek. Należy jednak tego unikać, gdyż ciecz sączy się bardzo wolno. Osad, złożony z $Na_3Co(NO_2)_6$ i $K_3Co(NO_2)_6$ ługuje się 50 ml wody o temp. 70—80 °C. Otrzymany roztwór sączy się i przesącz dołącza do głównego roztworu. Do tego roztworu dodaje się 250 ml alkoholu, wlewając go cienkim strumieniem i mieszając. Wydzielony $Na_3Co(NO_2)_6$ po kilku godzinach odsącza się, przemywa 100 ml alkoholu (czterokrotnie porcjami po 25 ml) i 2 porcjami po 25 ml eteru. Suszy się na powietrzu. Uzyskuje się 50—53 g preparatu, który trzeba jeszcze raz przekrystalizować.

Rozpuszcza się go w półtorakrotnej ilości zimnej wody, sączy i do przezroczystego przesączu cienkim strumieniem wlewa taką samą objętość alkoholu zakwaszonego kwasem octowym (1—1,3%). Osad odsącza się, przemywa alkoholem i eterem i suszy w temp. nie przekraczającej 80 °C. Uzyskuje się 40 g czystego preparatu.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $Na_3Co(NO_2)_6$. Rozpuszcza się 6 g preparatu w 50 ml 5 n H_2SO_4 i odparowuje prawie do sucha na łaźni piaskowej, chłodzi, rozpuszcza w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztworem tym miareczkuje się $K_3Fe(CN)_6$ tak samo jak w próbie 1 na str. 372. 1 ml 0,1 n $K_3Fe(CN)_6 = 0{,}040393$ g $Na_3Co(NO_2)_6$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 10 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Powinno się otrzymać pomarańczowoczerwony, klarowny roztwór.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 4 g preparatu w 60 ml wody, dodaje się 5 ml stęż. HNO_3 i 40 ml 6-proc. H_2O_2 i ogrzewa na łaźni wodnej dopóty, dopóki nie nastąpi całkowity rozkład. Chłodzi się i do 50 ml tego roztworu (resztę zachowuje się do badań 4 i 5) dodaje 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w próbie kontrolnej, zawierającej 0,1 mg Cl^-.

4. Siarczany. Do 25 ml roztworu z próby na chlorki dodaje się 25 ml wody i 1ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie może być zmętnienia ani osadu.

5. Żelazo. Do pozostałych 25 ml roztworu z próby na chlorki dodaje się 1 ml 5 n H_2SO_4 i odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 50 ml wody i 0,5 ml 5 n HCl, dodaje 0,5 g ZnO i gotuje przez minutę. Sączy się pod próżnią i osad przemywa wodą. Osad rozpuszcza się w 4 ml 5 n HCl i 50 ml wody, dodaje 0,5 g ZnO i gotuje przez 1 min. Sączy się pod próżnią i przemywa wodą. Osad miesza się z 5 ml wody, ogrzewa prawie do wrzenia, dodaje kroplami 5 n HCl, aż do rozpuszczenia substancji stałej, a potem dodaje się jeszcze 1 ml tego kwasu. Chłodzi się, rozcieńcza do 10 ml, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dalsze czynności jak w przypadku badania $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

6. Potas. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 10 ml wody; roztwór ten dodaje się do mieszaniny 5 ml wody i 2 ml 5 n CH_3COOH i odstawia na 1 godz. Nie powinno być osadu.

7. Przydatność do oznaczania K. Powtarza się próbę 6, dodając 0,1 ml 1-proc. KCl do mieszaniny wody i kwasu octowego. Powinien pojawić się wyraźny osad.

Sodowy bizmutan

$NaBiO_3$

(Metabizmutan sodowy)

Natrium bismuthicum — Висмутовокислый натрий, висмутат натрия — Sodium bismuthate — Natriummetabismutat, Natriumwismutat

C. cz. 279,97

Własności

Bezwodny preparat jest żółtym proszkiem. Uwodniony może zawierać do 5 cz. H_2O. Handlowy preparat może mieć zabarwienie żółtobrunatne do ciemnoczerwonego i jest nieco higroskopijny. W wodzie zimnej nie rozpuszcza się, a w gorącej rozkłada się z wydzieleniem O_2. Jest silnym utleniaczem i utlenia HCl do Cl_2, a Mn^{2+} w obecności H_2SO_4 do MnO_4^-, Przechowany powoli rozkłada się. Rozkład przyspiesza wilgoć i wyższa temperatura.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 4782-49	B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	(substancja bezwodna)	
		AnalaR	zur Anal.
Zawartość $NaBiO_3$ min., %	85	83	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,002
2) mangan (Mn)	0,001	0,0005	0,0005
3) rozp. nadtlenki (O)	wg przep.[1])		0,008
4) azotany (NO_3)			0,004

Otrzymywanie

1) Suchy Bi_2O_3 miesza się[2]) z Na_2O_2 w stosunku 2 : 1 i początkowo szybko ogrzewa do temp. 350 °C (zabezpieczając przed wilgocią i CO_2), a następnie wyżej do temp. ok. 600 °C, aż ustanie wydzielanie się gazu. Do ogrzewania najlepiej użyć tygla z MgO. Próbka oziębionej masy dodana do wody nie powinna wydzielać gazu. Stop proszkuje się. Otrzymuje się preparat bezwodny zawierający Na_2O zgodnie z reakcją

$$Bi_2O_3 + 3\,Na_2O_2 = 2\,NaBiO_3 + 2\,Na_2O + 1/2\,O_2$$

2) Do zawiesiny[2]) 170 g Bi_2O_3 w 1,5 l 40-proc. NaOH, silnie mieszanej i ogrzanej do wrzenia, stopniowo dodaje się 300 g Br_2. Brunatny osad odsącza się, przemywa 40-proc. NaOH i dodaje do 3 l wody. Zawiesinę $NaBiO_3$ w wodzie wytrząsa się tak długo, aż brunatna barwa zamieni się w żółtą. Osad po opadnięciu sączy się, wprowadza do 1,5 l 53-proc. NaOH i przez pół godziny gotuje pod chłodnicą zwrotną. Brunatny osad odsącza się, przemywa

[1]) 3 g preparatu gotuje się z 30 ml wody przez 5 min i sączy. Po ochłodzeniu dodaje się do 20 ml przesączu 1 g KJ i 1 ml HCl (1,12), następnie 2 ml 0,5-proc. roztworu skrobi. Niebieskie zabarwienie nie powinno się pojawić, a jeśli się pojawi, powinno zniknąć po dodaniu 0,05 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$.

[2]) P. W. Schenk, p. Brauer, t. 1, str. 557.

50-proc. NaOH, wilgotny dodaje do 3 l wody i przez pewien czas wytrząsa. Żółty osad po opadnięciu odsącza się, dobrze przemywa wodą i suszy na talerzach glinianych. Uzyskuje się 170 g preparatu uwodnionego o wzorze $NaBiO_3 \cdot 3{,}5H_2O$. Zawartość wody jest jednak zmienna i może dochodzić do $5H_2O$.

3) 230 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (cz.) rozpuszcza się [1] w 400 ml wody i 20 ml HNO_3 (1,4; cz.). Roztwór sączy się, do przesączu dodaje 1 l wody i 30-proc. NaOH (techn.) do odczynu obojętnego (wobec czerwieni Kongo). Następnie wlewa się 110 ml 30-proc. NaOH i 2,4 l roztworu NaClO, zawierającego co najmniej 70 g aktywnego chloru w 1 l. Mieszaninę ogrzewa się przez godzinę w temp. 95 °C, chłodzi, a gdy osad opadnie, przemywa się go przez dekantację 4—5 razy wodą (porcjami po 4 l), aż osad zacznie bardzo powoli osiadać. Sączy się, osad przemywa wodą dopóty, dopóki nie usunie się chlorków, i suszy w temp. 80 °C. Uzyskuje się 120 g preparatu cz. d. a.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość aktywnego tlenu. Do 1 g preparatu w kolbce miarowej dodaje się 3g KJ rozpuszczonego w 30 ml wody i 30 ml 25-proc. HCl, często wstrząsając zostawia na 1 godz bez dostępu światła, rozcieńcza do 100 ml i do 50 ml roztworu wlewa 35 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Nadmiar $Na_2S_2O_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n J_2 w obecności skrobi. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}0008$ g O.

2. Chlorki. 5 g preparatu, 40 ml wody i 0,5 g Na_2SO_4 gotuje się przez 3 min, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy. Przesącz powinien mieć odczyn najwyżej słabo alkaliczny (roztwór R). Do 5 ml roztworu R dodaje się 13 ml wody i po 1 ml 9-proc. HNO_3 i 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie wykonanej tak samo z $1 \cdot 10^{-4}$ g Cl^- (zamiast preparatu).

3. Azotany. 6 ml roztworu R (p. próba 2) rozcieńcza się do 10 ml, dodaje 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml indyga (str. 33) i 10 ml stęż. H_2SO_4, wstrząsa i pozostawia na 5 min. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć.

4. Rozp. nadtlenki. Do 10 ml roztworu R (p. próba 2) dodaje się ziarnko KJ i 1 ml 25-proc. HCl. Roztwór może być maks. słabo żółty. Po dodaniu skrobi niebieskie zabarwienie powinno zniknąć po wlaniu 0,1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$.

5. Mangan. 5,5 g preparatu wstrząsa się z 15 ml 9-proc. HNO_3 i 30 ml wody i po 5 min sączy. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w tak samo wykonanej próbie z $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Mn^{2+}, 15 ml 9-proc. HNO_3, 0,5 g $NaBiO_3$ i wodą.

Sodowy bromek

NaBr $NaBr \cdot 2H_2O$

Natrium bromatum — Бромистый натрий, бромид натрия — Sodium bromide — Natriumbromid

C. cz. 102,90 C. cz. 138,93

Własności

NaBr — bezbarwne, regularne kryształy, wydzielające się z roztworów NaBr w temp. wyższych od 30 °C. Gęstość 3,203 (25 °C), tt. ok. 760 °C. W wyższych temperaturach nieco lotny.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 373.

$NaBr \cdot 2H_2O$ wydziela się z roztworów NaBr w temp. pokojowej. Są to kryształy jednoskośne, trwałe na powietrzu, lecz tracące wodę po ogrzaniu powyżej temp. 30 °C lub w temp. pokojowej przy przechowywaniu nad H_2SO_4 lub $CaCl_2$. Gęstość 2,165 (16,8 °C), tt. 50,7 °C.

W 100 g wody rozpuszcza się [1] 79,5 g NaBr w temp. 0 °C, a 121,2 g w temp. 100 °C. W 100 g bezw. CH_3OH rozpuszcza się 17,42 g NaBr w temp. 15 °C. W 100 g bezw. C_2H_5OH rozpuszcza się 2,445 g w temp. 0 °C i 2,345 g w temp. 70 °C. W rozc. alkoholu rozpuszczalność zwiększa się w miarę jego rozcieńczania.

Wymagania techniczne

Gatunek	$NaBr \cdot 2H_2O$		NaBr bezw.			
	TWT/POCh/Wyr/3/63		ZN-59/MPCh/N-872[2]		B.D.H.	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	An. reag.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	98,5	95,0	99[3]	99,0
pH 5-proc. roztworu						6,0—7,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,004	0,015	0,005	0,02		0,005
2) wilgoć					2	
3) odczyn roztworu	wg przep.		wg przep.[4]			0,015[5]
4) chlorki (Cl)	0,15	0,6	0,2	0,8	0,6	0,20
5) siarczany (SO_4)	0,0015	0,007	0,002	0,01	0,05	0,002
6) bromiany (BrO_3)	0,0007	0,004	0,001	0,005		0,001
7) jodki (J)	0,04	0,07	0,05	0,1		
8) azot całkowity (N)	0,0007	0,0015	0,001	0,002		0,0005
9) metale ciężkie (Pb)	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,0007	0,0002	0,001	0,0005	0,0005
10) żelazo (Fe)	0,0004	0,0007	0,0005	0,001	0,001	0,0005
11) bar (Ba)	0,0015	0,006	0,002	0,008		0,002
12) wapń (Ca)	0,0015	0,007	0,002	0,01		0,005[6]
13) magnez (Mg)	0,0007	0,004	0,001	0,005		
14) arsen (As)					0,0001	

Otrzymywanie

1) Do mieszaniny [7] 50 g sproszkowanego Fe i 400 g wody, chłodząc ją dobrze i mieszając, stopniowo dodaje się 96 g Br_2. Jasnozieloną ciecz sączy się do porcelanowej parownicy i dodaje jeszcze 32 g bromu. Roztwór ogrzewa się do wrzenia i mieszając stopniowo wlewa roztwór 232 g sody (cz.) w 1 l

[1] Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 138.

[2] Wg GOST 4169-48 wymagania są podobne z tym, że Fe w gatunku cz. d. a. może być do 0,0002%, a jodków w gatunku cz. do 0,05%.

[3] W substancji osuszonej.

[4] 5 g NaBr rozpuszcza się w 30 ml wody i roztwór dzieli się na 2 równe części. Do jednej z nich dodaje się 1 kroplę 1-proc. fenoloftaleiny (roztwór powinien być bezbarwny), a do drugiej 1 kroplę 0,1-proc. oranżu metylowego (roztwór nie barwi się na różowo).

[5] Zasada (Na_2CO_3).

[6] Wapń, magnez i substancje strącalne amoniakiem.

[7] Vanino, t. I, str. 330; Kariakin i Angiełow, str. 368.

wody. Ogrzewa się przez pewien czas w celu lepszego strącenia $Fe(OH)_3$. Ciecz powinna mieć odczyn słabo zasadowy, a jeśli tak nie jest, dodaje się wystarczającą do tego celu ilość $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ i ogrzewa przez kilka min. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą i przesącz razem z wodą z przemywania odparowuje do początku krystalizacji. Po ochłodzeniu odsącza się kryształy, a ług pokrystaliczny ponownie odparowuje w celu uzyskania dodatkowej porcji kryształów, które jednak trzeba przekrystalizować, aby uzyskać preparat cz.

2) Do ogrzanego do wrzenia [1] roztworu 400 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (cz.) w 150 ml wody dodaje się stopniowo (aby uniknąć spienienia się cieczy) roztwór 350—400 g Fe_3Br_8 (techn.) w 250 ml wody dopóty, dopóki próbka przesączonej cieczy nie będzie już mieć odczynu zasadowego (wobec fenoloftaleiny). Ciecz znowu ogrzewa się do wrzenia, sprawdza, czy odczyn roztworu jest kwaśny, dodaje 0,25—0,5 g $Ba(OH)_2$ w celu usunięcia siarczanów. Gdy osad opadnie, zlewa się ciecz, osad 2—3 razy przemywa przez dekantację gorącą wodą i roztwór razem z wodami z przemywania odparowuje do gęstości 1,58. Dodaje się 2 lub 3 krople roztworu Na_2S, sączy i chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 25—30 °C. Ług pokrystaliczny stęża się przez odparowywanie do gęstości 1,58 i poddaje krystalizacji. Łącznie uzyskuje się ok. 250 g preparatu cz.

3) W celu oczyszczenia [1] handlowego preparatu, zawierającego większą ilość NaCl, rozpuszcza się go w bezw. alkoholu metylowym, oddestylowuje 1/3 część alkoholu i oddziela wydzielone kryształy zawierające prawie cały NaCl. Z roztworu po odparowaniu alkoholu otrzymuje się NaBr prawie nie zawierający chlorków.

Sodowy bromian

$NaBrO_3$

Natrium bromicum — Бромноватокислый натрий, бромат натрия — Sodium bromate — Natriumbromat

C. cz. 150,90

Własności

Bezbarwne, tetraedryczne kryształy o gęstości 3,339 ($d_{17,5}^{17,5}$), topiące się w temp. 384 °C z częściowym rozkładem.

W 100 g wody rozpuszcza się [2] 25,8 g $NaBrO_3$ w temp. 0 °C, 36,4 g w 20 °C, 48,8 g w 40 °C, 62,6 g w 60 °C, 75,8 g w 80 °C, 90,8 g w 100 °C [3].

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 368.
[2]) D'Ans i Lax, str. 919.
[3]) Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 138.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-54/MPCh/BP-212 Cz. d. a.	ZN-54/MPCh/BP-212 Cz.	B.D.H. Cz.	Merck zur Anal.
Zawartość $NaBrO_3$ min., %[1]):	99,8	99,5		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) wolny kwas ($HBrO_3$)	wg przep.		2 ml N/1 %	0,013
2) wolna zasada (NaOH)				0,004
3) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005
4) chlorki i chlorany (Cl)	0,05	0,1		
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,02	0,005
6) bromki (Br)	0,02	0,04	0,02	0,01
7) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001		0,0008
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001		0,001

Otrzymywanie

1) Stężony roztwór NaOH (np. 47-proc.) nasyca się powoli bromem (potrzeba ok. 2 g na 1 g NaOH) do chwili, gdy będzie miała czerwonawe zabarwienie, usuwa nadmiar bromu przez gotowanie i chłodzi. Wydzielają się kryształy $NaBrO_3$ zanieczyszczone NaBr. Oczyszcza się je przez krystalizację, wykorzystując różnice rozpuszczalności: w 100 g wody w temp. 20 °C rozpuszcza się [2] 90 g NaBr i tylko 5,6 g $NaBrO_3$. Gęstość tego roztworu wynosi 1,549 (20 °C). W razie potrzeby przekrystalizowuje się ponownie. Metoda nieekonomiczna, gdyż 5/6 bromu pozostaje w ługu pokrystalicznym w postaci NaBr.

2) Elektrolizuje się [3] roztwór 200 g NaBr w 500 ml wody, stosując anodę platynową, a katodę z Pt, Fe, Ni lub Cu, i utrzymując temp. 35 do 45 °C. Gęstość prądu 10—20 A/dcm² anody. Dodanie 1 g K_2CrO_4 przyspiesza przemianę tworzącego się podbrominu w bromian oraz zwiększa wydajność prądu dwukrotnie. Gdy przepłynie 1 620 000 kulombów (co odpowiada 450 amperogodzinom), roztwór sączy się, stęża do objętości 200 ml i chłodzi. Kryształy przemywa się małą ilością zimnej wody i przekrystalizowuje.

3) Preparat o dużej czystości można otrzymać, elektrolizując roztwór NaBr metodą Vaubla (postępuje się tak samo jak przy otrzymywaniu $NaClO_3$ tą metodą, str. 695).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $NaBrO_3$. 1,25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 200 ml. Do 10 ml dodaje się 3 g KJ i 5 ml 25-proc. HCl. Wydzielony J_2 miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,002515 g $NaBrO_3$.

2. Substancje nierozp., wolny kwas lub zasada (p. badanie KNO_3 str. 553).

3. Bromki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody. Do 10 ml dodaje się 1 ml zbuforowanej czerwieni fenolowej [4] i 0,05 ml 2,8-proc. chloraminy T, wstrząsa dopóty, dopóki barwa roztworu nie będzie się już zmieniać i dodaje 3 krople 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Fioletowe zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Br^-.

[1]) W preparacie wysuszonym.
[2]) Ullmann, t. III, str. 121 (wyd. I).
[3]) E. Müller: *Z. Elektrochem.* **5**, 469 (1898/99); Supniewski, str. 404.
[4]) 33 mg czerwieni fenolowej rozpuszcza się w 3 ml 0,1n NaOH i rozcieńcza do 100 ml. Do 25 ml dodaje się 475 ml roztworu złożonego z 500 ml 1 n NaOH i 650 ml 1 n CH_3COOH.

4. Siarczany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, ostrożnie dodaje 10 ml HCl (1,19) i stęża do 5 ml, dodaje 10 ml HCl i znowu stęża do 5 ml, chłodzi i rozcieńcza do 25 ml (roztwór R). 5 ml roztworu R zobojętnia się, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$, rozcieńcza do 20 ml i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}, osad po odparowaniu 4 ml HCl razem z 0,2 g bezw. Na_2CO_3 i wodę zamiast 5 ml roztworu R, powinno być większe niż w próbie z roztworem R.

5. Metale ciężkie. 10 ml roztworu R (p. próba 4) zobojętnia się, dodaje 0,2 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca H_2S. Roztwór kontrolny, do którego zamiast roztworu R użyto $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}, osad po odparowaniu 8 ml HCl (1,19), 0,5 ml 25-proc. HCl i wodę, powinien mieć ciemniejsze zabarwienie niż właściwa próba.

6. Żelazo. 5 ml roztworu R (p. próba 4) zobojętnia się, dodaje 1 ml 25-porc. HCl i 2 ml 5-proc. NH_4SCN i rozcieńcza do 15 ml. Czerwone zabarwienie próby kontrolnej, do której użyto $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+} i osad po odparowaniu 4 ml HCl (1,19), powinno być ciemniejsze niż w próbie z roztworem R.

Sodowy chloran

$NaClO_3$

Natrium chloricum — Хлорноватокислый натрий, хлорат натрия — Sodium chlorate — Natriumchlorat

C. cz. 106,44

Własności

Bezbarwne, regularne kryształy o gęstości 2,49 i tt. 255 °C (z częściowym rozkładem). W wodzie dobrze rozp. [1], słabo w alkoholu (16,1 g w 1 l 90-proc. C_2H_5OH w temp. 20 °C). W 100 g wody rozpuszcza się 80,5 g $NaClO_3$ w temp. 0 °C, 96,1 g w 20 °C, 115,2 g w 40 °C, 204 g w 100 °C. **Uwaga:** *Niebezpieczeństwo eksplozji w zetknięciu z substancjami org., S i innymi, łatwo utleniającymi się substancjami.*

Wymagania techniczne

	PN-54/C-80058		BTY-PY-886-53 [2]	Merck	Baker	Rosin
Gatunek	Cz.d.a.	Cz.	Cz.	zur Anal.	An. reag.	
Zawartość $NaClO_3$ min., %	99,5	99,0	97,5		99,0	(99)
pH 5-proc. roztworu					5,0—7,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,015	0,005	0,005	0,010
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,02	0,001	0,005	0,003
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,01	0,003	0,001	0,003
4) bromiany (BrO_3)	0,005	0,01	0,01	0,008	0,010	0,03
5) azot całkowity (N)				0,0005	0,001	0,001
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,002	0,0009	0,001	0,001
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0005	0,0005
8) wapń (Ca)	0,002	0,005		0,002	0,005 [3]	0,01 [3]
9) magnez (Mg)	0,002	0,005		0,001		
10) glin (Al)				0,002		
11) arsen (As)			0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	

[1] Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 137.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 422.
[3] I substancje strącalne amoniakiem.

Otrzymywanie

1) 100 g $KClO_3$ i 60 g bezw. Na_2SO_4 rozpuszcza się [1], ogrzewając z 600 ml wody. Chłodzi się i natychmiast miesza z 300 g alkoholu. Po 2 dniach zlewa się ciecz znad osadu, który przemywa się 30-proc. alkoholem. Roztwór i ciecz z przemywania łączy się, oddestylowuje alkohol, pozostałość odparowuje i pozostawia do krystalizacji. Uzyskane kryształy przekrystalizowuje się z wody.

2) Przez elektrolizę. 5,1 n NaCl elektrolizuje się [2], stosując anodę platynową; katodą może być Pt lub grafit. W celu przyspieszenia przemiany podchlorynu w chloran dodaje się 1 g $Na_2Cr_2O_7$ na każde 80 g NaCl (zamiast dodawania $Na_2Cr_2O_7$ można użyć pochromowanej, żelaznej katody). Elektrody umieszcza się obok siebie w odległości 1 cm i przepuszcza prąd o gęstości do 20 A/dcm² anody (w przypadku żelaznej pochromowanej katody gęstość prądu katodowego powinna wynosić 15 A/dcm²). Temperatura powinna być wyższa niż 25 °C (aby zapobiec tworzeniu się nadchloranów), lecz nie wyższa niż 50 °C. Po przepuszczeniu 1 591 920 kulombów (co odpowiada 442,2 amperogodzinom) usuwa się chromiany przez dodanie odpowiedniej ilości $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Roztwór sączy się i jeśli zawiera nadmiar jonów barowych, strąca je za pomocą roztworu Na_2SO_4, ciecz sączy i stęża. Krystalizuje najpierw NaCl, gdyż jest on trudniej rozpuszczalny niż $NaClO_3$. Po odsączeniu kryształów NaCl roztwór stęża się ponownie, a wydzielone kryształy $NaClO_3$ oczyszcza przez krystalizację w rozc. alkoholu.

3) Stosując diafragmę, nasycony roztwór $NaHCO_3$ jako ciecz anodową (anolit), nasycony roztwór NaCl jako ciecz katodową (katolit) uzyskuje się [3] prawie zupełnie czysty $NaClO_3$ nie zawierający NaCl. Temp. 60—70 °C, natężenie prądu 5—10 A/dcm², napięcie 4—5 V. Do anolitu dodaje się 5 g $NaHCO_3$ na 100 ml roztworu w odstępach czasu, odpowiadających 14 400 kulombom (4 amperogodzinom). Zachodzi reakcja: $NaCl + 6\,NaHCO_3 = NaClO_3 + 6\,CO_2 + 6\,Na + 3\,H_2O$. Sód ulega wtórnej reakcji. Wydajność prądu w stosunku do utworzonego NaOH wynosi 90%, w stosunku do chloranu ok. 50%.

W temp. niższej tworzy się głównie NaClO.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $NaClO_3$. Preparat suszy się przez 3 godz nad H_2SO_4, odważa 0,10 g wysuszonego preparatu i rozpuszcza w 10 ml wody, Dodaje dokładnie 35 ml roztworu $FeSO_4$ [4], zamyka kolbę korkiem z zaworem w celu zabezpieczenia przed dostępem powietrza i gotuje przez 10 min. Chłodzi się, dodaje 10 ml 10-proc. $MnSO_4$ i nadmiar soli żelazawej odmiareczkowuje 0,1 n $KMnO_4$. Wykonuje się w ten sam sposób ślepą próbę z 35 ml kwaśnego roztworu $FeSO_4$. Różnica w objętości $KMnO_4$ zużytego do ślepej próby i do badanego roztworu odpowiada ilości $NaClO_3$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,001774 g $NaClO_3$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml gorącej wody i ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

---

[1]) Vanino, t. 1, str. 330.

[2]) E. Müller.: *Z. Elektrochem.* **5**, 469 (1898—99); Supniewski, str. 400.

[3]) W. Vaubel: *Chem. Ztg.* **22**, 331 (1898); Gmelin, Nr systematyczny **21** (Na), str. 398.

[4]) 7 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszcza się w 90 ml wygotowanej wody i uzupełnia kwasem siarkowym do 100 ml.

3. Bromiany. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 150 ml świeżo przegotowanej i chłodzonej wody w butelce z doszlifowanym korkiem. Dodaje się 10 ml 1 n HCl, miesza, dodaje 10 ml świeżo przyrządzonego 10-proc. KJ i 5 ml świeżej 0,5-proc. skrobi. Natychmiast butelkę zamyka się, czeka 1 godz, chroniąc roztwór przed światłem, i miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Nie powinno zużyć się więcej niż 0,45 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Należy wykonać ślepą próbę i wprowadzić poprawkę do wyniku.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 40 ml wody, chłodzi, dodaje 5 kropli HNO_3 wolnego od tlenków azotu i 2 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,03 mg Cl^-.

5. Związki azotu. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 40 ml wody i dodaje 1 g sproszkowanego stopu Devardy i 10 ml 10-proc. NaOH. Czeka się 2 godz, zabezpieczając przed utratą lub absorpcją NH_3 i oddestylowuje 40 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 1 kroplę rozc. HCl. Do destylatu dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia pojawiającego się w próbie kontrolnej, do której użyto 0,01 mg N (czyli 0,04 mg NH_4Cl).

6. Siarczany. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 1 ml 10-proc. HCl i 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Nie powinno być osadu ani zmętnienia.

7. Wapń, magnez i substancje strącalne amoniakiem. 10 g preparatu gotuje się z 50 ml wody i 15 ml HCl, aż ustanie wydzielanie się Cl_2. Rozcieńcza się wodą do 120 ml, ogrzewa do wrzenia, dodaje 5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, 3 ml 1 m $(NH_4)_2HPO_4$ i 20 ml NH_4OH. Jeśli na drugi dzień zauważy się osad, sączy się, przemywa 2,5-proc. NH_4OH i praży. Wyprażonego osadu może być najwyżej 1,0 mg.

8. Metale ciężkie. Do 3 g preparatu dodaje się 10 ml wody i 10 ml HCl (A). Do 1 g preparatu dodaje się 10 ml HCl, 10 ml wody i 0,02 mg Pb^{2+} (B). Oba roztwory odparowuje się do sucha na łaźni wodnej. Dodaje się jeszcze po 5 ml HCl i ponownie odparowuje do sucha. Do każdego osadu dodaje się po 25 ml wody, kroplę fenoloftaleiny i zobojętnia 0,1 n NaOH. Dodaje się po 1 ml 1 n CH_3COOH, rozcieńcza do 40 ml i dodaje po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór A nie może być ciemniejszy od roztworu B.

9. Żelazo. Do 2 g preparatu dodaje się 10 ml wody i 10 ml HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Dodaje się 5 ml HCl i znowu odparowuje do sucha. Przyrządza się roztwór kontrolny, dodając do 0,01 mg Fe^{3+} 15 ml HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osady rozpuszcza się w 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Do obu roztworów dodaje się po ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_3$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie badanego roztworu nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu kontrolnego.

Sodowy chlorek

NaCl

(Sól kuchenna)

Natrium chloratum — Хлористый натрий, хлорид натрия, поваренная соль — Sodium chloride, common salt — Natriumchlorid, Kochsalz

C. cz. 58,443

Własności

Białe, regularne kryształy o gęstości 2,1685 (0 °C) i tt. 800,4 °C. Powyżej tej temp. zaczyna się ulatniać. Tw. 1439 °C (obliczona z krzywej prężności pary). W 100 g wody rozpuszcza się [1]:

[1]) Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) p. Poradnik, str. 137.

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
NaCl, g	35,65	35,85	36,32	37,05	38,05	39,2

Rozpuszczalność NaCl w wodzie zmniejsza się w obecności HCl; w stęż. HCl jest prawie nierozp. (35,6-proc. HCl w temp. 30 °C zawiera 0,11% NaCl). W 100 g bezw. CH_3OH rozpuszcza się 1,41 g NaCl w temp. 19,5 °C, a w 100 g bezw. C_2H_5OH rozpuszcza się 0,09 g NaCl w temp. 17 °C. Lepiej rozpuszcza się w glicerynie: w 100 ml roztworu w 100-proc. glicerynie znajduje się ok. 10 g NaCl (25 °C).

Z roztworów nasyconych silnie ochłodzonych (do temp. —10 °C) można uzyskać kryształy $NaCl \cdot 2H_2O$ (najlepiej wydzielają się, gdy do oziębionego roztworu doda się nieco stałego CO_2).

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-57/C-80083		GOST 4233-48[1])			B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość NaCl min., %	99,9	99,8	99,8	99,8	99,8	99,9	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,005	0,02		0,005
2) siarczany (SO_4)	0,003	0,01	0,002	0,005	0,01	0,003	0,002
3) azot ogólny (N)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,001	[2])	0,001
4) jodki (J)	0,008	0,012	0,008	0,008	0,012		
5) fosforany (PO_4)						0,0005	0,0005
6) bromki (Br)							0,01
7) wolny kwas (HCl)						0,05 ml N/1 %	0,0023
8) wolna zasada (NaOH)							0,0025
9) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,0008
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0001	0,0003	0,0005	0,0005	0,0003
11) wapń (Ca)	0,004	0,008	0,005	0,007	0,01	0,005	0,004
12) magnez (Mg)	0,002	0,005	0,002	0,003	0,005		0,001
13) bar (Ba)	0,003	0,01				0,003	0,001
14) potas (K)	0,01	0,03	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01
15) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$
16) substancje redukujące $KMnO_4$							wg przep.

Otrzymywanie [3])

1) 1 kg techn. soli kuchennej rozpuszcza się w 3 l wody, roztwór pozostawia do sklarowania i dekantuje. Dodaje się HCl do odczynu słabo kwaśnego (wobec błękitu bromotymolowego), ogrzewa i kroplami dodaje roztwór 50 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ w 200 ml wody aż do strącenia siarczanów. Ogrzewa się przez 20 min i po opadnięciu osadu sączy. Do gorącego przesączu dodaje się 3 ml 20-proc. NaOH i 100 ml 20-proc. Na_2CO_3, gotuje przez 30 min i na drugi dzień sączy. Zobojętnia się HCl (ch. cz.) wobec lakmusu i odparowuje, wyczerpując

[1]) Ze zmianami z 29. XI. 1952.
[2]) Azotanów (NO_3) do 0,002% i soli amonowych (NH_4) do 0,001%.
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 420.

kryształy NaCl w miarę ich wydzielania się. Kryształy odsącza się, przemywa małą ilością wody i suszy w temp. 70—100 °C. Uzyskuje się preparat cz. d. a. (pierwsze partie) lub cz. (dalsze) z wydajnością 80%.

2) Stężony i przesączony roztwór techn. soli kuchennej nasyca się gazowym HCl. Koniec rurki doprowadzającej HCl dobrze jest rozszerzyć lejkowato lub połączyć z lejkiem, aby zapobiec zatkaniu jej przez wydzielającą się sól. Wydzielaną sól odsącza się, przemywa kilka razy kwasem solnym (cz.; 1,19), podsusza i praży w platynowej parownicy w temp. 500—600 °C do stałego ciężaru. Uzyskany preparat nie zawiera siarczanów, lecz pewna ilość KCl i $MgCl_2$ może pozostać w preparacie.

3) Koloidalny NaCl. 15—20 g salicylanu sodowego dokładnie suszy się w suszarce w temp. 110—120 °C. Od stopnia osuszenia zależy trwałość otrzymywanego zolu. Do kolbki wlewa się 20 g chlorku tionylu ($SOCl_2$), wsypuje salicylan sodowy, kolbkę zamyka korkiem z osadzoną w nim rurką z $CaCl_2$ i umieszcza, nie wstrząsając, pod wyciągiem ze względu na wydzielający się SO_2. Po upływie doby otrzymuje się piękną zielonopomarańczową galaretę, która utrzymuje się (w szczelnie zamkniętej kolbce) przez kilka tygodni i w końcu mętnieje [1].

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość NaCl. 2 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Do 25 ml dodaje się kilka kropli 5-proc. K_2CrO_4 i miareczkuje 0,1 n $AgNO_3$. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,0058443 g NaCl.

2. Substancje nierozp., p. badanie KNO_3 (str. 553).

3. Wolny kwas lub zasada. Bada się jak KNO_3 (str. 553) z tą różnicą, że używa się 8 g preparatu.

4. Siarczany. 2,5 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 0,1 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$, rozcieńcza do 20 ml i pozostawia na 5 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

5. Fosforany, p. badanie NH_4NO_3 (str. 24).

6. Bromki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i bada dalej jak 10 ml roztworu $NaBrO_3$ (str. 693) z tym, że do roztworu kontrolnego bierze się $5 \cdot 10^{-5}$ g Br^-.

7. Azot całkowity, p. badanie KCl (str. 564).

8. Metale ciężkie, p. badanie $NaNO_3$ (str. 685).

9. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 9-proc. HNO_3 i 2 ml 5-proc. NH_4SCN i rozcieńcza do 15 ml. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $6 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

10. Bar. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 2 ml 1 n H_2SO_4 i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+}.

11. Wapń. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 2 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $4 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

12. Magnez, p. badanie KNO_3 (str. 553).

13. Potas. Bada się jak $NaNO_3$ (str. 685), biorąc do próby kontrolnej $1 \cdot 10^{-4}$ g K^+.

14. Arsen. 10 g preparatu i 50 ml 16-proc. H_2SO_4 odparowuje się na łaźni wodnej, a pozostałość na łaźni piaskowej dopóty, dopóki nie znikną białe dymy. Chłodzi się, rozpuszcza w 50 ml wody i powoli wlewa do aparatu Marsha, w któ-

[1]) Inne metody, p. Gmelin, Nr systematyczny **21** (Na), str. 367.

rym wywiązuje się już H_2 (przez działanie 20-proc. H_2SO_4 na 20 g Zn). Po 1 godz nalot As w rurce redukcyjnej powinien być mniejszy niż w próbie kontrolnej, wykonanej z $5 \cdot 10^{-6}$ g As.

15. Substancje redukujące $KMnO_4$. 10 g preparatu rozpuszcza się w 80 ml wygotowanej wody, dodaje 20 ml 16-proc. H_2SO_4 i 0,05 ml 0,1 n $KMnO_4$. Przynajmniej przez 1 min roztwór powinien być czerwony.

Sodowy cyjanek

NaCN

Natrium cyanatum — Цианистый натрий, цианид натрия — Sodium cyanide — Natriumcyanid

C. cz. 49,008

Własności

Bezbarwne, regularne kryształy. W handlu znajduje się w postaci granulek lub topionych kawałków zawierających 95% NaCN. Suchy NaCN jest bezwonny; na wilgotnym powietrzu nieco rozpływa się i pachnie HCN. Tt. 563,7 °C. Rozpuszcza się dobrze w wodzie, mało w alkoholu. Roztwory wodne mają odczyn silnie zasadowy i są nietrwałe. Substancja ta jest silnie trująca, dlatego analizę i doświadczenia z NaCN należy wykonywać pod dobrze działającym wyciągiem! Nie wolno używać pipet do roztworów NaCN!

Wymagania techniczne

	WWT (1961)		B. D. H.	Baker	Rosin
Gatunek	Cz.d.a.	Cz.	Cz.	An. reag.	
Zawartość NaCN min., %	95,0	95,0	95	95	96
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01			
2) chlorki (Cl)	0,015	0,03	0,2	0,015	0,015
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,02	0,010	0,010
4) fosforany (PO_4)	0,02	0,04		0,020	0,020
5) siarczki (S)	0,003	0,006		0,005	0,001
6) rodanki (CNS)	0,02	0,04		$<$ 0,020	0,020
7) ołów (Pb)	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0005
8) żelazo (Fe)	0,005	0,01		0,005	0,01[1]
9) potas (K)			0,1		

Otrzymywanie [2]

1) Do chłodzonego lodem roztworu NaOH (cz. d. a.) w bezw. alkoholu zawierającym najwyżej 40 g NaOH w 1 l, dodaje się czysty, skroplony HCN w małym nadmiarze i mieszaninę pozostawia się na kilka godzin. Osad od-

[1]) Jako $Fe(CN)_6^{4-}$.
[2]) Gmelin, Nr systematyczny 21 (Na), str. 793.

sącza się i suszy w próżni nad P_2O_5. Resztki wilgoci usuwa się przez suszenie w temp. 110 °C i stopienie w atmosferze H_2 lub He. Otrzymuje się prawie 100-proc. NaCN.

2) Handlowy 95-proc. NaCN najlepiej oczyszczać przez trzykrotne rozpuszczanie w ciekłym NH_3. Rozpuszczalność NaCN w ciekłym NH_3 wynosi ok. 4%, podczas gdy rozpuszczalność zanieczyszczeń takich, jak Na_2CO_3, NaOH, NaCNO, jest 5 do 50 razy mniejsza.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość NaCN. 0,4 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje 2 krople 10-proc. KJ i 1 ml NH_4OH i miareczkuje 0,1 n $AgNO_3$ do pojawienia się słabego, trwałego zmętnienia. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ = 0,009801 g NaCN.

2. Chlorki. 10 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 200 ml. Jeśli trzeba, sączy się i używa jako roztworu S. Do 4,0 ml roztworu S dodaje się 5 ml 40-proc. formaldehydu, miesza i czeka kilka minut. Dodaje się 10 ml wody i 1 ml HNO_3, starannie miesza i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe od zmętnienia w roztworze kontrolnym, zawierającym 0,03 mg Cl^-.

3. Żelazocyjanki. Do 20 ml roztworu S dodaje się 3 ml HCl i 1 kroplę świeżo przyrządzonego 10-proc. $FeCl_3$. Nie powinno pojawić się ani niebieskie, ani zielone zabarwienie.

4. Fosforany. Do 2,0 ml roztworu S dodaje się 2 ml HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej pod wyciągiem. Dodaje się 2 ml HCl i 5 ml wody i znowu odparowuje. Osad rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-} (str. 397) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym 0,02 mg PO_4^{3-}.

5. Siarczany. Odparowuje się 20 ml roztworu S z 5 ml HCl do sucha na łaźni wodnej pod wyciągiem. Osad rozpuszcza się w 5 ml wody i ponownie odparowuje z 2 ml HCl. Następnie osad rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze zawierającym 0,1 mg SO_4^{2-} w 10 ml wody, do którego dodano 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

6. Siarczki. Do 10 ml roztworu S dodaje się 3 krople roztworu ołowinu sodowego (otrzymanego przez dodanie 10-proc. NaOH do 10-proc. octanu ołowiawego w ilości wystarczającej do rozpuszczenia osadu). Zabarwienie roztworu nie powinno się różnić od zabarwienia 10 ml roztworu S, do którego nie dodano ołowinu sodowego.

7. Rodanki. Do 20 ml roztworu S dodaje się 4 ml HCl i 4 krople 10-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$. Roztwór nie powinien być silniej zabarwiony niż ślepa próba.

8. Ołów. 0,6 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody w rozdzielaczu. Dodaje się 5 ml 40-proc. cytrynianu amonowego (dwuzasadowego, wolnego od Pb), 2 ml roztworu $NH_2OH \cdot HCl$ [1]) oraz 2 krople 0,1-proc. czerwieni fenolowej i jeśli trzeba, alkalizuje amoniakiem. Dodaje się 5 ml roztworu ditizonu (10 mg na 1 l chloroformu), wytrząsa przez minutę i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie warstwy chloroformowej nie powinno być bardziej czerwone niż w roztworze kontrolnym, zawierającym $2 \cdot 10^{-6}$ g Pb^{2+} i 0,1 g preparatu w 10 ml wody i traktowanym dokładnie tak samo jak roztwór badany.

[1]) 10 g $NH_2OH \cdot HCl$ rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje kilka kropli błękitu tymolowego i 10-proc. amoniaku dopóty, dopóki roztwór nie będzie żółty. Dodaje się 10 ml 5-proc. roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i czeka 5 min. Następnie ekstrahuje się małymi porcjami chloroformu, aż chloroform przestanie barwić się na żółto przy wstrząsaniu z rozc. roztworem $CuSO_4$. Dodaje się 10-proc. HCl do zabarwienia różowego i rozcieńcza do 50 ml.

Sodowy czteroboran

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

(Boraks)

Natrium biboricum (boracicum, pyroboricum), borax — Борнокислый (тетраборнокислый) натрий, тетраборат натрия, бура — Sodium borate (tetra- lub pyro-borate), borax — Natriumtetraborat (Natriumdiborat), Borax

C. cz. 381,37

Własności

Duże bezbarwne, przezroczyste, jednoskośne kryształy o gęstości 1,72. Sól ta szybko ogrzana topi się w temp. 75 °C; dalej ogrzewana silnie zwiększa objętość i traci wodę krystalizacyjną. W temp. 150 °C zawiera tylko 1 H_2O, a powyżej temp. 350 °C traci ostatnią cząsteczkę wody. Bezw. $Na_2B_4O_7$ ma gęstość 2,36 i tt. 731 °C (krystaliczny).

Sól ta rozpuszcza się dobrze w H_2O [1], w glicerynie (w 100 g 98,5-proc. gliceryny rozpuszcza się 111,15 g boraksu w temp. 20 °C), nie rozpuszcza się w alkoholu.

Nasycony roztwór na 100 g wody zawiera [2]:

w temp., C	0	20	40	60	80	100
bezw. $Na_2B_4O_7$, g	1,04	2,52	6,30	17,33	25,0	39,5

Wymagania techniczne dla $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

Gatunek	PN-/C-80273[3]			B.D.H.	Merck
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,5	99,5	98	99,0—101,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,02		0,005
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,005	0,001	0,0007
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,03	0,005	0,005
4) węglany (CO_2)	wg przep.[4]			brak reakcji	0,001
5) fosforany (PO_4)				0,002	0,002
6) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001
7) żelazo (Fe)	0,0003	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
8) wapń (Ca)				0,01	0,005
9) arsen (As)	0,0001	0,0005	0,001	0,0004	0,0003
10) woda					47[5]

[1]) Gęstość roztworów wodnych (d^{15}) p. Poradnik, str. 141.

[2]) D'Ans i Lax, str. 921.

[3]) Wymagania wg GOST 4199-48 tym się różnią od PN, że i w gatunku cz. powinno być co najmniej 99,5% $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, a substancji nierozp. w H_2O może być do 0,003% (w gatunku ch. cz.) względnie 0,005% (w gatunku cz. d. a.).

[4]) 2 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml H_2O. Roztwór przesącza się i do przesączu dodaje 5 ml HCl (1,12). W odczynniku ch. cz. i cz. d. a. nie powinny się wywiązywać pęcherzyki gazu, a w odczynniku cz. tylko w niewielkiej ilości.

[5]) Wg wzoru zawartość wody powinna wynosić 47,23%.

Otrzymywanie

1) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. a) 140—150 g handlowego boraksu [1] rozpuszcza się, ogrzewając najwyżej do temp. 60 °C w 300 ml wody i sączy przez fałdowany sączek do porcelanowej parownicy chłodzonej lodem, mieszając przy tym stale szklanym pręcikiem. Kryształy odsącza się, przemywa małą ilością zimnej wody i ponownie przekrystalizowuje. Suszy się na powietrzu przez 2—3 dni. Otrzymuje się preparat ch. cz. nadający się do nastawiania miana [2].

b) 100 g H_3BO_3 rozpuszcza się [1] w 10-proc. roztworze zawierającym 120 g Na_2CO_3. Roztwór sączy się, odparowuje do gęstości 1,16 i chłodzi. Kryształy oczyszcza się jak w metodzie a).

2) $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$. Nasycony w temp. 90 °C roztwór boraksu stęża się (wg H. Menzla) przez kilka dni na łaźni o temp. 65—70 °C w strumieniu suchego powietrza. Wydzielone kryształy odsącza się na filtrze podgrzanym do temp. 65 °C i możliwie dokładnie suszy między dwoma arkuszami bibuły.

3) $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$ [3]. Otrzymuje się przez odwadnianie wyższych hydratów w temp. 180 °C.

4) Bezw. $Na_2B_4O_7$ [4]. Uwodnioną sól ogrzewa się do temp. 400 °C lub wyższej. W celu otrzymania soli w postaci krystalicznej bezpostaciową odmianę ogrzewa się przez dłuższy czas w temp. 600—650 °C.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Rozpuszcza się 7 g preparatu w 100 ml wody i miareczkuje 1 n HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,19069 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

2. Roztwór, p. badanie Na_2HAsO_4 (str. *681*).

3. Węglany. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml ciepłej wody dodaje się 2 ml 5 n HCl. Gaz nie powinien się wydzielać.

4. Chlorki. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml ciepłej wody i dodaje 3 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

5. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml ciepłej wody, dodaje 3 ml 5 n HCl i 1 ml 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

6. Fosforany. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 17 ml wody, zobojętnia 1 n H_2SO_4 (lakmus), dodaje 3 ml 5-n H_2SO_4 i po 1 ml odczynnika na PO_4 (str. 150) i utrzymuje przez 10 min w temp. 60 °C. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z 0,01 mg PO_4^{3-}.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu, gotując z 20 ml wody i 4 ml 5 n HCl, chłodzi i bada dalej jak na str. 681, zaczynając od wyrazów „dodaje 1 kroplę".

8. Metale ciężkie. 2 g preparatu gotuje się z 35 ml wody i 5 ml 5 n HCl, chłodzi, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka sekund. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, wykonanej z 0,01 mg Fe^{3+} i 0,02 mg Pb^{2+}.

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 366.

[2]) Wg H. Menzla (*Z. anorg. Chem.* **224**, 10 (1935) preparat handlowy należy 3 razy przekrystalizować z wody i suszyć do stałego ciężaru w eksykatorze próżniowym, zawierającym stały NaCl, sacharozę i ich nasycony roztwór. Zawartość wody oznacza się przez odwadnianie próbki soli w platynowym tyglu najpierw na łaźni wodnej, potem w temp. 200 °C i w końcu w temp. 700—800 °C.

[3]) Natrium biboricum ustum.

[4]) Natrium biboricum fusum.

9. Wapń. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 25 ml gorącej wody, dodaje 3 ml 5 n CH_3COOH i 5 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$ i pozostawia na 10 min. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

10. Arsen. 2,5 g preparatu i 4 g kwasu cytrynowego rozpuszcza się w 50 ml gorącej wody, dodaje 12 ml HCl zawierającego $SnCl_2$ (str. 90) i oznacza As (p. badanie Zn, str. 244). Plama powinna odpowiadać maks. 0,01 mg As.

Sodowy dwuchromian

$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$

Natrium bichromicum — Двухромовокислый натрий, бихромат натрия, натриевый хромпик — Sodium bichromate (albo dichromate) — Natriumbichromat

C. cz. 298,00

Własności

Żółtoczerwone, jednoskośne, higroskopijne kryształy o gęstości 2,348 (25 °C). Sól ta w temp. 30 °C zaczyna tracić wodę krystalizacyjną, topi się w temp. 84 °C i staje się bezwodna w temp. 110 °C. Bezwodna sól jest proszkiem pomarańczowoczerwonym, o gęstości 2,52 (13 °C) i tt. 320 °C. W temp. 400 °C rozkłada się z wydzieleniem O_2.

W 100 g wody rozpuszcza się [1]

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
bezw. $Na_2Cr_2O_7$, g	163,2	180,1	220,5	283	385	440

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-54/C-80057		GOST 4237-48		B. D. H.
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99	98	99	99	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,003	0,01	
2) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,005	0,02	0,03
3) siarczany (SO_4)	0,025	0,05	0,025	0,05	0,2
4) substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)	0,01	0,025	0,01	0,025	
5) wapń (Ca)	0,01	0,02	0,01	0,02	
6) potas (K)					0,1

Otrzymywanie [2]

1) 100 g K_2CrO_4 i 166 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ rozpuszcza się w temp. 100 °C w możliwie małej ilości wody i otrzymany roztwór chłodzi do temp. 34 °C. Po oddzieleniu wydzielonych kryształów K_2SO_4 dodaje się roztwór 26 g H_2SO_4 w 10 ml wody, odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi lodem. Odsącza się osad $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, a przesącz znowu odparowuje się do początku krystalizacji i chłodzi. Wydzielone kryształy dokładnie odsącza się i przekrystalizowuje z małej ilości wody. Uzyskuje się preparat cz.

[1] D'Ans i Lax, str. 932; gęstość roztworów wodnych (d^{15}) p. Poradnik, str. 141.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 379.

2) 200 g techn. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (zawierającego [1]) 90% $Na_2Cr_2O_7$, 0,6% Na_2SO_4 i 2% NaCl) rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, odparowuje do połowy objętości i chłodzi. Wydziela się 12—15 g soli zanieczyszczonej solami wapnia. Do przesączonego roztworu dodaje się taką samą objętość wody i w celu usunięcia jonów Cl dodaje małymi porcjami Ag_2CrO_4 (ok. 10 g) dopóty, dopóki nie będzie już widać wyraźnej zmiany barwy czerwonobrunatnego Ag_2CrO_4 na biały AgCl. W celu sprawdzenia do 2 ml przesączonego roztworu dodaje się 8 ml wody, 4 ml HNO_3 (1,2; ch. cz.), podgrzewa do temp. 50 °C i dodaje 1 lub 2 krople 5-proc. $AgNO_3$: w ciągu 10 min nie powinno się pojawić zmętnienie. Gdyby zmętnienie pojawiło się, dodaje się jeszcze pewną ilość Ag_2CrO_4.

W celu usunięcia jonów SO_4 dodaje się roztwór $BaCr_2O_7$ [2], dobrze miesza, ogrzewa przez 1,5 do 2 godz, po czym sprawdza, czy strącanie SO_4^{2-} jest ilościowe. W tym celu 2 ml przesączonego roztworu rozcieńcza się 6—8 ml wody, dodaje 2—3 ml HCl (1,12; ch. cz.) i 1—2 krople 5-proc. $BaCl_2$: po upływie 2 godz nie powinno być zmętnienia. Gdyby zmętnienie wystąpiło, dodaje się jeszcze niewielką ilość roztworu $BaCr_2O_7$. Po usunięciu SO_4^{2-} wykonuje się próbę na Ba^{2+}. Do 2 ml przesączonego roztworu dodaje się 4 ml wody i 1—2 krople 10-proc. H_2SO_4: w ciągu pół godziny nie powinno być zmętnienia. Roztwór $BaCr_2O_7$ należy dodawać ostrożnie, aby nie wprowadzić nadmiaru jonów Ba.

Roztwór sączy się, odparowuje na łaźni wodnej do początku krystalizacji i chłodzi do temp. pokojowej, mieszając go. Kryształy (130—135 g) odsącza się, suszy w temp. 35—40 °C, często mieszając. Uzyskuje się preparat cz. d. a.

3) Techn. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ można oczyszczać przez krystalizację, lecz wydajność jest bardzo mała. Sól rozpuszcza się, uzyskując roztwór o gęstości ok. 1,45, pozostawia na 3 dni w spokoju, zlewa ciecz za pomocą lewara, odparowuje do gęstości 1,8—1,82 w temp. 120 °C i chłodzi do temp. 35 °C. Kryształy (wydajność ok. 40%) odsącza się, przemywa małą ilością zimnej wody i przekrystalizowuje jeszcze 2—3 razy.

Sodowy dwutionin

$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$

(Podsiarczyn sodowy)

Natrium hydrosulfurosum — Гидросернистокислый натрий, гидросульфит натрия — Sodium hydrosulphite (hydrosulfite), sodium dithionite — Natriumhydrosulfit, Natriumdithionit, Natriumhyposulfit

C. cz. 210,14

Własności

Białe, pryzmatyczne kryształy o szklistym połysku, powoli utleniające się na powietrzu. Wilgoć przyspiesza ten proces. Ulegają dysproporcjacji na $Na_2S_2O_3$ i $Na_2S_2O_5$. W wodzie dobrze rozpuszczają się (w 100 g w temp. 20 °C

[1]) Ilości dodawanych odczynników zależą od zawartości zanieczyszczeń.

[2]) W celu przyrządzenia tego roztworu rozpuszcza się 6 g CrO_3 (ch. cz.) w 4 ml gorącej wody i do tego roztworu wlewa przesączony gorący roztwór 3 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ w 12 ml gorącej wody. Po zmieszaniu strąca się osad $BaCrO_4$, który jednak nie przeszkadza w reakcji.

rozpuszcza się 21,8 g $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$), słabo w alkoholu. Roztwory wodne łatwo utleniają się (tworzy się $NaHSO_3$ i $NaHSO_4$). Silny reduktor.

Wymagania techniczne

	TY ГКХ 126-56	Rosin
Gatunek	Cz.	
Zawartość $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ min,. %	86	90
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,4	wg przep.
2) metale ciężkie (Pb)		0,002
3) żelazo (Fe)		0,002
4) siarczki (Na_2S)	0,3	wg przep.
5) obce metale prócz Zn	0,03	
6) cynk (Zn)	0,4	
7) NaCl	1,5	

Otrzymywanie [1]

Do kolby z trzema szyjami o poj. 1,5—2 l, zaopatrzonej w rurkę doprowadzającą SO_2, termometr i mieszadło, wsypuje się 50 g pyłu Zn o zawartości co najmniej 92% Zn i wlewa 150 ml wody, chłodzi kolbę śniegiem lub wodą z lodem, uruchamia mieszadło i wprowadza strumień SO_2 z taką szybkością, aby SO_2 był całkowicie absorbowany i temp. cieczy w kolbie nie przekraczała 30—35 °C. Aparaturę umieszcza się oczywiście pod dobrym wyciągiem (SO_2!). Zachodzi reakcja: $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$.

Gdy pobrana do kontroli próbka cieczy będzie mieć zabarwienie żółtawe (co następuje po 30—50 min), przerywa się dopływ SO_2 i nie przestając mieszać wlewa przesączony roztwór 60 g NaOH w 400 ml wody [2]. Ciecz miesza się przez 5 min, przerywa mieszanie na 20 min, znowu miesza przez 5 min, a po dalszych 20 min przerwy jeszcze raz miesza przez 5 min. Roztwór szybko sączy się i przesącz po ochłodzeniu lodem nasyca gazowym NH_3, obniżając w ten sposób rozpuszczalność powstałego $Na_2S_2O_4$. Po 0,5—1 godz strąca się krystaliczny osad. Przerywa się wówczas dopływ NH_3, miesza roztwór przez 20—30 min, pozostawia na 30 min i zlewa możliwie dokładnie ciecz znad osadu kryształów, które zalewa się 80—100 ml alkoholu, miesza, i po 30 min zlewa alkohol, zastępując go świeżym. Przemywa się w ten sposób 4 razy i otrzymuje preparat cz. d. a. o zawartości 99,4—99,5% $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$.

W celu otrzymania bezw. preparatu ogrzewa się amoniakalny roztwór razem z wydzielonymi kryształami możliwie szybko na łaźni wodnej do temp. 65—70 °C (przy czym stale miesza się), zostawia w tej temp. na 2 godz i chłodzi. Sól odsącza się, przemywa 30 ml porcjami alkoholu, wykłada do porcelanowej parownicy lub krystalizatora, tak żeby otrzymać cienką warstwę, i suszy w suszarce próżniowej przez 2—3 godz w temp. 55—60 °C. Preparat chłodzi się w próżni i szybko przenosi do suchego słoja z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 45—60 g preparatu o zawartości 83—87% $Na_2S_2O_4$.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 377. Inne metody otrzymywania, p. Gmelin, Nr systematyczny 21 (Na), str. 497 i nast.

[2]) Aby zapobiec utlenianiu się roztworu, dobrze jest roztwór przykryć 4 mm warstwą nafty. W celu uwolnienia preparatu od zapachu nafty oblewa się go bezw. benzenem, odsącza i suszy przez 20 min w temp. 58—60 °C.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Na_2S_2O_4$. Odważa się ok. 1 g preparatu i rozpuszcza w mieszaninie złożonej z 10 ml formaldehydu i 10 ml wody w małej kolbce z doszlifowanym korkiem i pozostawia na 30 min, często wstrząsając. Przelewa się do kolby miarowej poj. 250 ml, dodaje 150 ml wody, 3 krople oranżu metylowego i kroplami 1 n H_2SO_4 do odczynu słabo kwaśnego, rozcieńcza do 250 ml i miesza. Do 50 ml roztworu dodaje się 2 krople fenoloftaleiny i 0,1 n NaOH do pojawienia się słabo różowego zabarwienia, po czym miareczkuje 0,1 n J_2 w obecności skrobi. 1 ml 0,1 n J_2 = 0,0043528 g $Na_2S_2O_4$. Zachodzi reakcja:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,J_2 + 3\,H_2O = NaHSO_4 + NaHSO_3 + 4\,HJ$$

$NaHSO_3$ z formaldehydem tworzy związek nie reagujący ani z J_2, ani z NaOH. Usuwa się niebieskie zabarwienie, dodając kroplę 0,1 n $Na_2S_2O_3$ i miareczkuje 0,1 n NaOH do pojawienia się różowego zabarwienia. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,0034821 g $Na_2S_2O_4$. Zachodzi reakcja: $NaHSO_4 + 4\,HJ + 5\,NaOH = Na_2SO_4 + 4\,NaJ + 5\,H_2O$.

2. Rozpuszczalność. Roztwór 2 g preparatu w 50 ml wody wolnej od tlenu powinien być zupełnie klarowny lub praktycznie klarowny.

3. Siarczki. Do roztworu octanu ołowiawego dodaje się 10-proc. NaOH aż do rozpuszczenia się powstałego osadu. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 5 kropli otrzymanego roztworu: nie powinno być ściemnienia.

4. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, ostrożnie dodaje 5 ml 30-proc. H_2O_2, potem 5 ml HCl i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 25 ml wody, sączy (jeśli potrzeba), dodaje 1 kroplę fenoloftaleiny i zobojętnia 0,1 n NaOH. Różowe zabarwienie usuwa się, dodając 5 kropli 0,1 n HCl i rozcieńcza do 40 ml (roztwór R). Do 5 ml roztworu R dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). 25 ml roztworu R rozcieńcza się do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

5. Żelazo. Do 10 ml roztworu R (p. próba 4) dodaje się 2 ml HCl, rozcieńcza do 50 ml, dodaje ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml ok. 3,3 m NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z 0,01 mg Fe^{3+}.

Sodowy fluorek

NaF

Natrium fluoratum — Фтористый натрий, фторид натрия — Sodium fluoride — Natriumfluorid

C. cz. 41,988

Własności

Białe, regularne kryształy lub drobnokrystaliczny proszek o gęstości 2,78, tt. 993 °C i tw. 1704 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 4,0 g NaF w temp. 15 °C, a 5,0 g w temp. 100 °C. W alkoholu rozpuszcza się bardzo słabo.

Roztwory wodne [1] mają odczyn zasadowy i atakują szkło. Sucha sól może być przechowywana w naczyniach szklanych. Substancja trująca.

[1]) Gęstość roztworów wodnych p. Poradnik, str. 138.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/01-285		GOST 4463-48		B. D. H	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość NaF min., %	98,0	95,0	98,0		98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,05	0,1	0,05	0,1		0,05
2) wolny kwas (HF)	0,2	0,5	0,2	0,5	2 ml N/1 %	0,05
3) wolna zasada (Na_2CO_3)	1	1,5	1	1,5	2 ml N/1 %	0,05
4) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,002	0,003
5) siarczany (SO_4)	0,05	0,1	0,05	0,1	0,01	0,02
6) kwas krzemowy (SiO_2)	0,05	0,1	0,05	0,1[1]	0,05	
7) fluorokrzemiany (Na_2SiF_6)			0,4	0,8[2]		0,08 (SiF_6)
8) fosforany (PO_4)					0,001	
9) siarczyny (SO_3)						0,005
10) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,004	0,003
11) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,002	0,002
12) potas (K)					0,01	
13) wilgoć						0,1

Otrzymywanie

1) Do 40-proc. HF w platynowej [3], srebrnej lub niklowej parownicy dodaje się obliczoną ilość NaOH lub Na_2CO_3. Natychmiast wydziela się osad NaF, który odsącza się i suszy w temp. 110 °C w suszarce.

2) 1050 ml roztworu [4] zawierającego 135 g NH_4HF_2 rozlewa się w jednakowej ilości do 3 naczyń (albo parownic jak w metodzie 1). Do pierwszego naczynia dodaje się 170 ml 45-proc. NaOH [5], a do pozostałych po 70 ml. Po dodaniu roztworu NaOH ciecz energicznie miesza się przez kilka minut.

Gdy osiądzie NaF w pierwszym naczyniu, przelewa się ciecz do drugiego, a z niego później (po zamieszaniu i opadnięciu osadu) do trzeciego. Osad NaF odsącza się, przemywa wodą w celu usunięcia SO_4^{2-}, Cl^- i nadmiaru NaOH i w końcu suszy w temp. 35—40 °C. Uzyskuje się 90 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 63%. Przechowuje się w oparafinowanym słoju.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość NaF. 1,5 g NaF rozpuszcza się w wodzie, przepuszcza przez kolumnę z kationowym wymieniaczem jonowym (kolumna i odbieralnik z polietylenu) i przemywa wodą wolną od CO_2. Przesącz i wodę z przemywania miareczkuje się 1 n NaOH, używając czerwieni metylowej jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH odpowiada 0,04199 g NaF.

---

[1]) Dla preparatu o odczynie zasadowym.
[2]) Dla preparatu o odczynie kwaśnym.
[3]) A. E. Müller: *Chem. Ztg.* **52**, 5 (1928).
[4]) Kariakin i Angiełow, str. 419.
[5]) 400 g techn. NaOH rozpuszcza się w 500 ml wody i po upływie 10—12 dni ostrożnie zlewa znad osadu Na_2CO_3.

2. Roztwór. Roztwór zawierający w 500 ml 10 g NaF powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. Rozpuszcza się w 2,5 g NaF w 50 ml wody wolnej od CO_2 w naczyniu platynowym lub polietylenowym i miareczkuje 0,1 n NaOH lub 0,1 n HCl po pH 7,6, używając czerwieni fenolowej jako wskaźnika. Powinno się zużyć najwyżej 0,5 ml 0,1 n NaOH lub 0,1 n HCl.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 0,5 g NaF w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie może być opalescencji.

5. Siarczany. Do 2 g NaF w platynowej parownicy dodaje się 10 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Do pozostałości dodaje się 10 ml stęż. HCl i ponownie odparowuje. Osad rozpuszcza się w 20 ml wody, zachowuje 10 ml do następnej próby (próba 6), a do 10 ml dodaje się 40 ml wody, 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

6. Fosforany. Do 10 ml roztworu z próby 5 dodaje się 10 ml wody, 3 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml odczynnika A i B na fosforany (str. 150) i ogrzewa przez 10 min na łaźni wodnej o temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego (p. węglan potasowy, str. 613).

7. Krzemiany. Rozpuszcza się 1 g NaF i 3 g H_3BO_3 w 30 ml wody w naczyniu platynowym lub polietylenowym. Przelewa się do naczynia szklanego i rozcieńcza 50 ml wody. Przyrządza się w ten sam sposób roztwór porównawczy, biorąc 0,5 mg SiO_2 zamiast 1 g NaF. Oba roztwory ogrzewa się do temp. 35 °C, do każdego z nich dodaje po 4 ml 5 n HNO_3 i mieszając, 5 ml świeżo przyrządzonego 10-proc. roztworu molibdenianu amonowego i pozostawia na 10 min. Żółte zabarwienie w roztworze badanym nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia w roztworze porównawczym.

8. Żelazo. Do 1 g NaF w platynowej parownicy dodaje się 10 ml stęż. HCl i odparowuje do sucha. Do pozostałości dodaje się 10 ml stęż. HCl i ponownie odparowuje. Osad rozpuszcza się, ogrzewając z mieszaniną 2 ml 5 n HCl i 18 ml wody. Zachowuje się 10 ml do próby 9, a do 10 ml dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, postępując dalej jak w przypadku badania $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (p. str. 681).

9. Metale ciężkie. Do 10 ml roztworu z próby 8 dodaje się 30 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH, postępując dalej jak w przypadku badania $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

10. Potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

Sodowy fluorokrzemian

Na_2SiF_6

Natrium fluorosilicicum — Кремнефтористый натрий, кремнефторид натрия — Sodium fluorosilicate, sodium silicofluoride — Natriumsilicofluorid, Natriumfluorosilicat

C. cz. 188,06

Własności

Biały, krystaliczny (heksagonalny) proszek o gęstości 2,68. W 100 g wody rozpuszcza się 0,43 g w temp. 0 °C, 0,73 g w temp. 20 °C, 1,03 g w temp. 40 °C i 1,86 g w temp. 80 °C. W alkoholu nie rozpuszcza się. Substancja trująca.

Wymagania techniczne

Gatunek	TY MXII Nr 222-40[1])		Baker	WWT (1962)	
	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Na_2SiF_6 min., %	99,0	97		99	97
Największa ilość zanieczyszczeń, %					
1) wolny kwas (HF)	0,03	0,1		0,03	0,1
2) fluorek sodu (NaF)	0,5	1,0		0,5	1,0
3) wilgoć	0,05	1,0		0,05	1,0
4) chlorki (Cl)	0,005	0,02	0,005	0,005	0,02
5) siarczany (SO_4)	0,05	0,1	0,10	0,05	0,1
6) węglany (CO_3)			0,01		
7) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	0,002	0,002	0,01
8) żelazo (Fe)	0,01	nie norm.	0,010	0,01	—
9) wapń (Ca)	0,05	0,1		0,05	0,1

Otrzymywanie [1])

Do roztworu 66 g Na_2CO_3 (cz.) w 200 ml wody małymi porcjami wlewa się 280 g roztworu zawierającego 90 g H_2SiF_6. Wydzielony osad odsącza się i suszy w platynowej parownicy w temp. 120 °C. Otrzymuje się preparat gatunku cz.

Sodowy fosforan dwuzasadowy

$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ Na_2HPO_4

(Wodorofosforan sodowy, ortofosforan dwusodowy)

Natrium phosphoricum — Кислый двузамещённый фосфорнокислый натрий, гидрофосфат натрия — Sodium phosphate dibasic, disodium hydrogen orthophosphate — Natrium hydrogenphosphat (orthophosphat), sekundäres Natriumphosphat

C. cz. 358,14 C. cz. 141,96

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,52 (17 °C), łatwo wietrzejące na powietrzu, topią się w temp. ok. 35 °C. W pobliżu tej temp. substancja ta przechodzi w hydrat siedmiowodny (kryształy te wydzielają się z roztworów wodnych w temp. wyższej od 35 °C), jednoskośny, o gęstości 1,68, przechodzący w temp. ok. 48 °C w hydrat dwuwodny, a ten w temp. ok. 95 °C w sól bezwodną — biały, higroskopijny proszek. Na_2HPO_4 ogrzany powyżej temp. 250 °C rozkłada się z utworzeniem $Na_4P_2O_7$.

$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ istnieje w 2 odmianach: odmiana α przechodzi w temp. 29,6 °C w odmianę β. Rozp. w wodzie [2]), nierozp. w alkoholu.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 384.
[2]) Poradnik, str. 194; gęstość (d^{18}) roztworów wodnych, Poradnik, str. 140.

Sodowy fosforan dwuzasadowy

Wymagania techniczne dla $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$

Gatunek	PN-57/C-80085		GOST 4172-48			B. D. H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	98—102					99,0	
pH 2-proc. roztworu lub odczyn	wg przep.[1])		wg przep.[2])			9,0—9,2	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,001	0,003	0,005	0,002	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005	0,02	0,04	0,01	0,01
4) azot ogólny (N)	0,001	0,002					0,001
5) azotany (NO_3)			0,0005	0,001	0,002		
6) fosforyny	wg przep.[3])						
7) węglany (CO_2)						wg przep.	0,002
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,0005	0,001	0,003	0,0005	0,0005
10) magnez (Mg)	0,001	0,003	0,001	0,001	0,003		
11) potas (K)							0,01
12) arsen (As)	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,0005	0,001	0,002	0,0001	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$

Wymagania techniczne dla bezw. Na_2HPO_4

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-846		B. D. H.	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	An. reag.
Zawartość Na_2HPO_4 min.[4]), %			99,5	99,0
pH 0,1 m roztworu	9,1—9,2	9,1—9,3	9,0—9,2[5])	9,1—9,2
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02		0,010
2) chlorki (Cl)	0,002	0,004	0,005	0,002
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,025	0,005
4) węglany			wg przep.	
5) pirofosforany (P_2O_7)			0,2	
6) azot ogólny (N)	0,002	0,004		0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,002	0,001
8) żelazo (Fe)	0,002	0,004	0,002	0,001
8) arsen (As)	0,0002	0,0004	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	
9) wilgoć	0,2	0,4	0,2	0,20

Otrzymywanie

1) 20-proc. H_3PO_4 (cz. d. a.) ogrzewa się[6]) w dużej parownicy porcelanowej na wrzącej łaźni wodnej i dodaje nasycony roztwór Na_2CO_3 (cz. d. a.) dopóty, dopóki gorąca ciecz nie wykaże słabo zasadowego odczynu wobec fenoloftaleiny. Roztwór sączy się, przesącz odparowuje do początku krystali-

[1]) 3 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml H_2O, oziębia do temp. 20 °C i dodaje 3 krople 0,1-proc. błękitu tymolowego. Do zmiany zabarwienia z niebieskiego na żółte z odcieniem zielonym nie powinno się zużyć więcej niż 0,4 ml 0,1n HCl (dla cz. d. a.) lub 0,8 ml (dla cz.).

[2]) 3 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, sączy i dodaje 3 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Różowe zabarwienie powinno zniknąć po dodaniu najwyżej 0,5 ml (dla ch. cz. i cz. d. a.) lub 1,0 ml (dla cz.) 1 n HCl. Roztwór gotuje się 2 min i chłodzi. Różowe zabarwienie nie powinno się pojawić.

[3]) 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 2 ml 0,1 n $AgNO_3$ (dla ch. cz. i cz. d. a.) lub 1,0 ml (dla cz.) 1 n HCl. Roztwór gotuje się 2 min i chłodzi. wienia na kolor brunatny.

[4]) Po wysuszeniu.

[5]) 2-proc. roztworu.

[6]) Kariakin i Angiełow, str. 415.

zacji i chłodzi. Kryształy po ścieknięciu ługu pokrystalicznego suszy się między dwoma arkuszami bibuły w temp. pokojowej. Uzyskuje się preparat (dwunastowodny) cz. d. a.

2) $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ uzyskuje się przez krystalizację roztworów Na_2HPO_4 w temp. wyższej od 35 °C. Zawartość wody wynosi 47,04%.

3) $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ wg Sörensena [1] otrzymuje się, gdy sproszkowaną sól dwunastowodną rozłoży się cienką warstwą na papierze i zabezpieczywszy przed kurzem pozostawi w temp. pokojowej. Przy codziennym mieszaniu wietrzenie jest zakończone po upływie 8—14 dni, jeśli wilgotność powietrza wynosi 50% lub mniej. Zawartość wody w preparacie powinna wynosić 20,24%. Przy prażeniu ubytek masy powinien wynosić 25,30%.

4) W celu otrzymania bezw. soli ogrzewa się sproszkowaną sól dwunastowodną najpierw do temp. nieco niższej od 35 °C (aby się sól nie stopiła), a po upływie pół godziny temp. podwyższa się do ok. 95 °C. Po ogrzewaniu w tej temp. w ciągu 2 godz otrzymuje się sól bezw.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

a) Substancja bezwodna

1. Zawartość Na_2HPO_4. Rozpuszcza się wysuszoną próbkę (p. pkt 10), rozcieńczając wodą do 100 ml i miareczkuje 1 n HCl do pH 4,4, używając zieleni bromokrezolowej jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,14196 g Na_2HPO_4.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 20 g preparatu, rozcieńczając wodą do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Węglany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wrzącej wody i do gorącego roztworu dodaje 10 ml 5 n HCl. Nie mogą pojawić się żadne pęcherzyki gazu.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 40 ml wody i dodaje 10 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie może być większa niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 2,5 ml 5 n HCl i 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

6. Pirofosforany. Rozpuszcza się 1,0 g preparatu w 40 ml wody. Odmierza się dokładnie 4,0 ml roztworu do suchej probówki, dodaje 10,0 ml lod. kwasu octowego, wstrząsa i dodaje 1,0 ml 10-proc. roztworu $CdSO_4$. Po upływie 10 min nie powinno być opalescencji ani zmętnienia. Roztwory należy odmierzać z podaną dokładnością.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml wody i 3 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi i postępuje dalej jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 5 ml HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 35 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka sekund. Zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, otrzymanym w następujący sposób: 0,02 mg Pb^{2+} miesza się z 3 ml lod. CH_3COOH, dodaje 0,01 mg Fe^{3+}, rozcieńcza wodą do 40 ml i przepuszcza H_2S przez kilka sekund.

9. Arsen. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 25 ml stęż. HCl (zawierającego 3,3 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 1 l) i oznacza As (p. badanie Zn). Plama może odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

10. Wilgoć. Suszy się 5 g preparatu w temp. 120 °C przez 1 godz. Ubytek masy nie powinien przekraczać 10 mg.

b) Substancja dwunastowodna

1. Zawartość głównego składnika. 6 g soli uwodnionej rozpuszcza się w 100 ml wody i miareczkuje 1 n HCl po pH 4,4 w obecności zieleni bromokrezolowej. 1 ml 1 n HCl = 0,35814 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

[1]) Sörensen: *Biochem. Z.* 21, 169 (1909).

2. Próby na substancje nierozp. (roztwór), zawartość węglanów, chlorków, siarczanów i arsenu przeprowadza się jak z solą bezwodną z tą różnicą, że używa się 2,5 g soli uwodnionej zamiast 1 g soli bezw.

3. Próby na żelazo i metale ciężkie przeprowadza się jak z solą bezw. z tym, że bierze się 2 g soli uwodnionej.

Sodowy fosforan jednozasadowy

$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

(Dwuwodorofosforan sodowy, ortofosforan jednosodowy)

Natrium phosphoricum monobasicum — Кислый однозамещённый фосфорнокислый натрий, дигидрофосфат натрия — Sodium phosphate monobasic, sodium dihydrogen phosphate, disodium hydrogen ortho-phosphate — Natriumphosphat einbasisches (albo primäres), Natriumdihydrogen(ortho)phosphat

C. cz. 156,01

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 1,915, topią się w temp. 60 °C w swojej wodzie krystalizacyjnej. W temp. 100 °C tracą wodę krystalizacyjną. Prażone przechodzą w $NaPO_3$. W wodzie dobrze rozpuszczalne [1], praktycznie nierozp. w alkoholu. Roztwór nasycony [2] na 100 g H_2O zawierą:

w temp., °C	0,10	20	40	60	80	99,1
bezw. NaH_2PO_4, g	57,86	85,21	138,16	179,33	207,29	246,56

$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ w temp. 40,8 °C przechodzi w $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ — kryształy rombowe o gęstości 2,04, które w temp. 57,4 °C przechodzą w NaH_2PO_4.

Wymagania techniczne

Gatunek	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$			$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$		
	ZN-62/MChP/N-975		Baker	GOST 245-41		B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość głównego składnika min., %	99—101	98	99,0	99,0	98,0	99,0
Wilgoć, %	10—14					
pH 0,2 m roztworu	4,3—4,5	4,2—4,6	3,8—4,2[3]	4,2—4,6		4,3—4,5[3]
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,010	0,01	0 02	
2) chlorki (Cl)	0,001	0,005	0,0005	0,005	0,01	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,002	0,01	0,02	0,01
4) azot ogólny (N)	0,002	0,005	0,001	0,002	0,005	
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,005	0,001	0,001	0,005	0,0002
6) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,001	0,002	0,005	0,002
7) substancje strącalne NH_4OH	0,01	0,02		0,01	0,02	
8) wapń i magnez						brak reakcji
9) arsen (As)	0,0002	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,0001

[1] Gęstość roztworów wodnych (d^{25}) p. Poradnik, str. 140.
[2] Wg Imadsu, Gmelin, Nr systematyczny **21** (Na), str. 908.
[3] 5-proc. roztworu.

Otrzymywanie $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

1) 200 g techn. H_3PO_4 rozpuszcza się[1] w 100 ml wody i dodaje 10 ml wody siarkowodorowej w celu strącenia As. Na drugi dzień sączy się i do przesączu dodaje Na_2CO_3 (cz.), aż 5 ml próbka roztworu nie będzie zmieniać barwy fioletu metylowego, a po dodaniu 1 kropli H_3PO_4 nie będzie wykazywać wyraźnie kwaśnego odczynu wobec oranżu metylowego. Ciecz gotuje się przez 15 min w celu usunięcia CO_2, sączy i przesącz chłodzi, często mieszając. Kryształy odsącza się i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 180 g preparatu cz. Oczyszczanie, p. metoda 3.

2) Do roztworu[1] 90 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (cz. d. a.) w 60 ml wody dodaje się 17—18 ml H_3PO_4 (1,7; cz.), aż odczyn cieczy będzie kwaśny wobec lakmusu. Roztwór pozostawia się na 2—3 godz, dodaje 0,1 g węgla aktywowanego, sączy, odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi mieszając. Kryształy odsącza się i suszy na powietrzu. Z ługu pokrystalicznego uzyskuje się dodatkową porcję kryształów, które trzeba jednak przekrystalizować. Uzyskuje się ok. 80 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 80%.

3) Czysty NaH_2PO_4 3 razy przekrystalizowuje[2] się z wody, dodając za każdym razem jednakową objętość alkoholu i chłodząc mieszaninę lodem. W końcu kryształy odsącza się, trzykrotnie przemywa bezw. alkoholem i bezw. eterem, pozostawia na krótko na powietrzu w celu usunięcia resztek eteru i przechowuje w zatopionym naczyniu.

Badanie czystości $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH do pH 9,2 używając błękitu tymolowego jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = 0,15601 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

2. Roztwór. Postępuje się jak w przypadku $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i dodaje po 1 ml 5 n HNO_3 i 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2,5 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 2 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 10 ml wody, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza i postępuje dalej jak w przypadku badania $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

6. Ołów. Rozpuszcza się 7 g preparatu w 30 ml wody i 15 ml 5 n NH_4OH, dodaje 1 ml 1,5 m KCN, rozcieńcza wodą do 50 ml i dodaje 2 krople 0,5 m Na_2S. Brunatne zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się po dodaniu 2 kropli 0,5 m Na_2S do 50 ml roztworu zawierającego 2 g preparatu, 15 ml 5 n NH_4OH, 1 ml 1,5 m KCN i 0,01 mg Pb^{2+}.

7. Wapń i magnez. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 200 ml wody, alkalizuje 5 n NH_4OH i pozostawia na 3 godz. Nie powinno być osadu.

8. Arsen. Bada się jak $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 414.
[2]) H. T. Beans i S. I. Kiehl: *J. Am. Chem. Soc.* 49, 1878 (1927).

Sodowy fosforan trójzasadowy

$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$

(Ortofosforan trójsodowy)

Natrium phosphoricum tribasicum — Трёхзамещённый фосфорнокислый натрий, третичный ортофосфат натрия — Sodium phosphate tribasic, trisodium(ortho)phosphate — Trinatriumphosphat, tertiäres Natrium(ortho)phoshat

C. cz. 380,12

Własności

Bezbarwne, trójskośne, romboedryczne kryształy o gęstości 1,644. Szybko ogrzane topią się w temp. ok. 75 °C. Po ogrzaniu do temp. 100 °C pozostaje jeszcze 1 mol H_2O, która ulatnia się dopiero powyżej temp. 200 °C. Bezwodna sól ma gęstość 2,536 (17,5 °C). Sól ta rozpuszcza się dobrze w wodzie, nie rozpuszcza się w alkoholu. Roztwory wodne są silnie zhydrolizowane. W 100 g wody rozpuszcza się[1] 10,5 g Na_3PO_4 w temp. 15 °C, a ok. 100 g w temp. 100 °C.

Wymagania techniczne

	ZN-62/MChP/N-971		GOST 9337-60		Merck	Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.d.a.	Cz.	LAB	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	97,5	95,0	99		99—100,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,01	0,005	0,005	0,010
2) wolna zasada (NaOH)	wg przep.		2,0	2,5		2,0	wg przep.
3) albo Na_2HPO_4			1,0	1,0			0,2
4) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,003	0,005	0,003	0,005	0,003
5) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,02	0,05		0,005	0,010
6) azot ogólny (N)	0,003	0,004			0,002		0,002
7) węglany	wg przep.						wg przep.
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,002	0,001	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,002	0,002	0,001	0,001
10) arsen (As)	0,0002	0,0005	0		0,0003	0,0001	0,0002

Otrzymywanie[2]

Do roztworu zawierającego 90 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (cz.) w 70 ml wody dodaje się 9,8 g NaOH (cz.), sączy, odparowuje do gęstości 1,34 i chłodzi, mieszając. Kryształy odsącza się i przekrystalizuje z wody (1 cz. soli na 2 cz. wody). Uzyskuje się ok. 60 g preparatu (63%).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość bezw. Na_3PO_4. 5 g preparatu suszy się przez 2 godz w temp. 120 °C, potem słabo praży w zważonym tyglu do stałego ciężaru. 2 g wyprażonej próbki rozpuszcza się w 50 ml wody, chłodzi do 15 °C, dodaje 2 krople 0,1-proc.

[1] Gęstość (d^{15}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 139.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 416.

czerwieni metylowej i miareczkuje 1 n HCl do słabego, lecz wyraźnie różowego zabarwienia. 1 ml 1 n HCl = 0,08197 g Na_3PO_4.

2. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i ogrzewa przez 15 min na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Sól dwuzasadowa, wolna zasada. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody. Do 10 ml roztworu dodaje się 15 ml 5-proc. $AgNO_3$ i wstrząsa. Osad powinien być barwy żółtej, a nie brunatnej lub czarnej (wolna zasada). Ciecz znad osadu nie powinna w ciągu 2 min barwić na czerwono niebieskiego papierka lakmusowego (sól dwuzasadowa).

4. Węglany. Proszkuje się 2 g preparatu, dodaje 5 ml wody, a potem 5 ml 10-proc. HCl. Gaz nie powinien wydzielać się.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 3 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,03 mg Cl^-.

6. Azot ogólny. Do roztworu 1 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 10 ml 10-proc. NaOH i 0,5 g sproszkowanego stopu Devardy i postępuje dalej jak z roztworem $NaClO_3$ (str. 696), biorąc do próby kontrolnej 0,02 mg N (a nie 0,01).

7. Siarczany. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 150 ml wody i dodaje 8 ml HCl. Sączy się, przesącz ogrzewa do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia do następnego dnia. Jeśli jest osad, sączy się, przemywa gorącą wodą i praży. Osadu $BaSO_4$ może być najwyżej 2,5 mg.

8. Arsen. Do badania bierze się 1 g preparatu; wynik badania powinien odpowiadać najwyżej 0,002 mg As (str. 244).

9. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w 25 ml wody, dodaje 8,0 ml 10-proc. HCl, gotuje przez 5 min, chłodzi i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Resztę roztworu (30 ml) rozcieńcza się do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

10. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 3 ml HCl, gotuje przez 5 min, chłodzi, rozcieńcza do ok. 15 ml, dodaje ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się cieczy. Czerwone zabarwienie warstwy butanolowej (górnej) nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Sodowy jodan

$NaJO_3$

Natrium jodicum — Иодноватокислый натрий, иодат натрия — Sodium iodate — Natriumjodat

C. cz. 197,89

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 3,56 (20 °C), rozp. w wodzie, nierozp. w alkoholu. W 100 g wody rozpuszcza się [1]

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
$NaJO_3$, g	2,48	8,42	13,25	20,0	27,0	32,8

W temp. poniżej 19,9 °C krystalizuje sól pięciowodna, do temp. 73,4 °C sól jednowodna, a powyżej tej temp. sól bezwodna.

[1]) D'Ans i Lax, str. 919.

Sodowy jodan

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-54/C-80063 Cz. d. a.	PN-54/C-80063 Cz.	Rosin
Zawartość $NaJO_3$ w preparacie wysuszonym, %	99,5	99	99,7—100,2
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005
2) wolna zasada (NaOH)	0,008	0,016	wg przep.
3) wolny kwas (HJO_3)	0,017	0,035	
4) jodki (J)	0,005	0,01	0,005
5) chlorany (ClO_3)	0,05[1]	0,10[1]	0,01
6) chlorki (Cl)			0,020
7) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005
8) związki azotu (N)	0,005	0,010	0,003
9) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005
10) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,001

Otrzymywanie

1) 125 g $NaClO_3$ (cz.) rozpuszcza się [2] w 500 ml wody w kolbie o poj. 500 ml. Do roztworu dodaje się 2 ml stęż. HNO_3, a następnie 100 g jodu. Mieszaninę podgrzewa się dopóty, dopóki nie zacznie się reakcja (50 °C). Aby uniknąć straty jodu, szyjkę kolby przykrywa się odwróconą zlewką. Gdyby reakcja przebiegała zbyt energicznie, należy kolbę zanurzyć w zimnej wodzie. Reakcja kończy się po upływie 10 do 15 min (znika barwa jodu). Po ochłodzeniu odsącza się kryształy, przemywa zimną wodą i przekrystalizowuje, po czym suszy (w temp. 105 °C).

2) $NaJO_3$ można też otrzymać przez zobojętnianie HJO_3 za pomocą NaOH lub Na_2CO_3.

3) $NaJO_3$ otrzymuje się przez elektrolizę podobnie jak $NaClO_3$ lub $NaBrO_3$.

4) Do 150 g gorącego [3] (70—80 °C) roztworu NaOH (1,4; cz.) stale mieszając, stopniowo dodaje się 150—170 g jodu, aż odczyn roztworu będzie słabo zasadowy (wobec fenoloftaleiny). Temp. roztworu nie powinna przekroczyć 90 °C. Roztwór po skończonej reakcji jest brunatny, lecz nie zawiera stałego jodu. Roztwór oziębia się do temp. ok. 10 °C i zlewa ciecz znad osadu $NaJO_3$. Ciecz przerabia się na NaJ (p. otrzymywanie NaJ), a osad przekrystalizowuje się, rozpuszczając 100 g $NaJO_3$ w 350 ml gorącej wody. Po przesączeniu odparowuje się do początku krystalizacji, chłodzi do temp. 10—15 °C. Sól po odsączeniu przemywa się zimną wodą w celu usunięcia jonów J^- i suszy w temp. 120—130 °C.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $NaJO_3$. 0,1—0,12 g preparatu, suszonego przez 1 godz w temp. 105 °C, rozpuszcza się w 50 ml wody. Dodaje się 3 g KJ i 3 ml HCl uprzednio rozcieńczonego 10 ml wody. Kolbę zamyka się. Po upływie 5 min dodaje się 100 ml zimnej wody i wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi przy końcu miareczkowania. Należy wykonać ślepą próbę i uwzględnić poprawkę. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}003298$ g $NaJO_3$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 300 ml gorącej wody i przez godzinę ogrzewa na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 0,5 mg.

[1]) Jako Cl.
[2]) H. H. Willard, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 168.
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 381.

3. Wolny kwas, wolna zasada. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 40 ml ciepłej wody i dodaje 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Nie powinno być różowego zabarwienia, a powinno pojawić się ono po dodaniu 0,05 ml 0,1 n NaOH.

4. Chlorany. Do 2 g sproszkowanego preparatu dodaje się 2 ml H_2SO_4. Sól powinna pozostać biała i nie wydzielać ani zapachu, ani gazu.

5. Chlorki i bromki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml ciepłej wody, dodaje 12 ml 6-proc. H_2SO_3 i łagodnie gotuje przez 5 min. Chłodzi się, dodaje 5 ml stęż. NH_4OH, 10 ml wody, potem, stale mieszając, 10 ml 5-proc. $AgNO_3$, sączy, przemywa 10 ml wody i przesącz rozcieńcza do 100 ml. Do 20 ml przesączu dodaje się 2 ml HNO_3. Zmętnienie nie powinno być większe niż w roztworze kontrolnym, zawierającym w tej samej objętości 0,01 mg Cl^-, 1 ml NH_4OH, 1 ml $AgNO_3$ i 2 ml HNO_3.

6. Jodki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1 ml $CHCl_3$ i 0,5 ml 1 n H_2SO_4. Warstwa chloroformowa nie powinna zabarwić się na fioletowo w ciągu minuty.

7. Związki azotu. 1 g preparatu rozpuszcza się w 60 ml wody, dodaje 0,5 g sproszkowanego stopu Devardy lub 0,5 g małych kawałków drutu aluminiowego i 10 ml 10-proc. NaOH i postępuje dalej jak z roztworem $NaClO_3$ (str. 696), biorąc do próby kontrolnej 0,03 mg N (a nie 0,01).

8. Siarczany. Do 2 g preparatu dodaje się 20 mg węglanu sodowego i 10 ml HCl i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad jeszcze raz odparowuje się z 5 ml HCl. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody, sączy, jeśli potrzeba, i do przesączu dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w następująco przyrządzonym roztworze: 20 mg węglanu sodowego i 15 ml HCl odparowuje się do sucha. Do osadu dodaje się 0,1 mg SO_4^{2-}, rozpuszcza w 10 ml wody i dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

9. Metale ciężkie. Do 2,5 g preparatu dodaje się 10 ml gorącej wody i 10 ml HCl (A). Do 0,5 g preparatu dodaje się 15 ml HCl, 15 ml wody i 0,01 mg Pb^{2+} (B). Oba roztwory odparowuje się do sucha na łaźni wodnej. Do osadu A dodaje się jeszcze 5 ml HCl i ponownie odparowuje do sucha. Do każdego osadu dodaje się po 20 ml wody, po 1 kropli 1-proc. fenoloftaleiny i zobojętnia 0,1 n NaOH. Dodaje się po 1 ml kwasu octowego, rozcieńcza oba roztwory do 25 ml i dodaje po 5 ml wody siarkowodorowej. Roztwór A nie może być ciemniejszy od roztworu B.

10. Żelazo. Do 1 g preparatu dodaje się 5 ml HCl i 5 ml wody i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Odparowywanie powtarza się jeszcze raz z 5 ml HCl. W celu przyrządzenia roztworu kontrolnego odparowuje się 0,01 mg Fe^{3+} i 10 ml HCl do sucha na łaźni wodnej. Z osadami postępuje się dalej jak przy badaniu $NaClO_3$ (str. 696).

Sodowy jodek

NaJ $NaJ \cdot 2H_2O$

Natrium jodatum — Иодистый натрий, иодид натрия — Sodium iodide — Natriumjodid

C. cz. 149,89 C. cz. 185,92

Własności

$NaJ \cdot 2H_2O$ — jednoskośne, białe kryształy o gęstości 2,448 (20,8 °C) i tt. 64,3 °C. Na suchym powietrzu wietrzeją. Z roztworów wodnych NaJ w temp. pokojowej krystalizuje sól dwuwodna, natomiast w temp. powyżej 50 °C krystalizuje sól bezwodna, tworząca regularne kryształy o gęstości 3,677 (0 °C) i tt. 663 °C, higroskopijne i stopniowo zabarwiające się na powie-

trzu na skutek tworzenia się węglanu i wolnego jodu. NaJ rozpuszcza się dobrze w wodzie [1], a także w alkoholu metylowym (ok. 90 g w 100 g CH_3OH w temp. 25 °C), etylowym (46 g w 100 g C_2H_5OH w temp. 25 °C) i w innych alkoholach oraz w acetonie. Roztwór nasycony zawiera [2] w 100 g H_2O:

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
NaJ, g	159,1	179,3	204,9	257,1	295	303

Sól należy przechowywać w naczyniach szczelnie zamkniętych i chronić przed światłem.

Wymagania techniczne

Gatunek	NaJ		$NaJ \cdot 2H_2O$	
	ZN-59/MPCh/N-888	Baker	GOST 8422-57	
	Cz.	An. reag.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	99,0	99,5	99,0
Straty suszenia	5,0			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,005	0,005	0,005
2) alkaliczność (Na_2CO_3)	0,025	0,040	0,02	0,03
3) jodany (JO_3)	wg przep.[3]	0,0003	0,002	0,005
4) chlorki (Cl)		0,010[4]	0,05	0,1
5) siarczany (SO_4)	0,02	0,005	0,005	0,01
6) fosforany (PO_4)		0,002		
7) azot ogólny (N)		0,001	0,001	0,001
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,0005	0,0005	0,0005
9) żelazo (Fe)	0,005	0,0005	0,0002	0,0005
10) bar (Ba)	0,005	0,002	0,001	0,001
11) wapń (Ca)			0,001	0,001
12) magnez (Mg)			0,0005	0,0005
13) arsen (As)	0,0005			

Otrzymywanie

1) Jod, otrzymany [5] przez destylację z roztworu jodków za pomocą czerwonego fosforu i wody, przeprowadza się w HJ. Odsącza się nadmiar fosforu, oczyszcza HJ przez destylację i dodaje z małym nadmiarem trzykrotnie przekrystalizowany Na_2CO_3. Uzyskany roztwór odparowuje się do sucha i uzyskuje bezwodny NaJ (cz. d. a.).

2) Roztwór zlany znad osadu $NaJO_3$ (str. 716, metoda 4 otrzymywania $NaJO_3$) rozcieńcza się [6] jednakową objętością wody i dodaje długie wióry żelazne, tak żeby cały roztwór wypełniały, oraz tyle jodu (ok. 10 g), aby roztwór był kwaśny, po czym gotuje przez 30—40 min w celu zredukowania $NaJO_3$ do NaJ. Koniec reakcji poznaje się po tym, że dodanie 1—2 kropli H_2SO_4 do próbki roztworu nie powoduje pojawienia się brunatnego zabarwienia.

[1] Gęstość roztworów wodnych (d^{20}) p. Poradnik, str. 138.

[2] D'Ans i Lax, str. 919.

[3] 0,5 g NaJ rozpuszcza się w 10 ml przegotowanej i ochłodzonej wodzie i natychmiast dodaje kilka kropli 0,5-proc. roztworu skrobi oraz 0,25 ml 20-proc. H_2SO_4. Roztwór nie powinien zabarwić się na niebiesko.

[4] I bromki (Cl).

[5] T. W. Richards i G. Jones: *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 169 (1909); *Z. physik. Chem.* **71**, 157 (1910).

[6] Kariakin i Angiełow, str. 381.

W razie obecności siarczanów dodaje się kroplami roztwór BaJ_2 dopóty, dopóki nie usunie się SO_4^{2-}, a następnie NaOH do odczynu lekko zasadowego (wobec fenoloftaleiny). Roztwór ogrzewa się do wrzenia, pozostawia na 6—8 godz (można dodać 2—3 ml świeżej wody siarkowodorowej w celu strącenia ciężkich metali), sączy, odparowuje do momentu pojawienia się cienkiej warstwy kryształów i chłodzi, mieszając co pewien czas. Kryształy odsącza się i suszy w temp. 70—80 °C. Uzyskuje się 150—170 g NaJ (cz. d. a.), wychodząc ze 100 J_2.

Sodowy krzemian

$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$

(Metakrzemian sodowy, szkło wodne)

Natrium silicicum — Кремнекислый натрий, силикат натрия, растворимое стекло — Sodium silicate, water glass, soluble glas — Natriumsilicat, Wasserglas

C. cz. 284,20

Własności

Bezbarwne, tabliczkowate kryształy, wietrzejące na powietrzu, topiące w temp. 48 °C (w swojej wodzie krystalizacyjnej), rozpuszczalne w wodzie. Bezwodna sól o gęstości 2,4 topi się w temp. 1089 °C. W wodzie rozpuszcza się, lecz roztwór nie jest klarowny ze względu na wydzielanie się SiO_2. W handlu znajdują się roztwory szkła wodnego (p. np. RN-57/MPCh/-50) o zmiennym składzie (stosunku $Na_2O : SiO_2$) oraz gęstości [1]. Roztwory wodne są lepkie, mają odczyn silnie zasadowy i rozkładają się z wydzieleniem galaretowatego osadu H_2SiO_3 po dodaniu kwasów (nawet pod wpływem CO_2). Przechowuje się je w butelkach zamkniętych korkami gumowymi.

Wymagania techniczne dla $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$

Gatunek	GOST 4239-48		Baker
	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Stosunek Na_2O/SiO_2	1,03±0,03	1,03±0,06	
Zawartość Na_2O, %	19,3—22,8	18,7—23,4[2]	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) rozpuszczalność	wg przep.[3]		
2) węglany	wg przep.[4]		
3) chlorki (Cl)	0,01	0,02	0,020
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,010
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001
6) substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)	0,05	0,1	0,005 (Fe)

[1]) Gęstość roztworów wodnych o różnym składzie w zależności od stężenia p. Poradnik, str. 141. Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych Na_2SiO_3, str. 139.

[2]) Teoretycznie $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ zawiera 21,8% Na_2O.

[3]) Roztwór 5 g preparatu cz. d. a. lub 2 g preparatu cz. w 100 ml wody powinien być przezroczysty i nie zawierać mechanicznych zanieczyszczeń.

[4]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody i dodaje 5 ml HCl (1,12). Ciecz nie powinna się pienić na skutek wydzielania się CO_2.

Otrzymywanie

1) Czysty piasek kwarcowy miesza się [1] z Na_2CO_3 w stosunku molowym i stapia w platynowym tyglu w temp. 1150 °C. W celu otrzymania preparatu w postaci krystalicznej trzeba otrzymany szklisty stop przez ok. 100 godz poddawać działaniu temp. 700 °C. Otrzymuje się sól bezwodną.

2) Miesza się [2] 1 obj. roztworu szkła wodnego, 1 obj. wody, 2 obj. roztworu NaOH (1,26) i 2 obj. alkoholu. Mieszanina rozwarstwia się. Z dolnej warstwy krystalizuje $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, a krystalizację można przyspieszyć, zaszczepiając roztwór kilkoma kryształkami tej soli. Sól można przekrystalizować z mieszaniny 10 obj. wody, 1 obj. roztworu NaOH (1,26) i 2 obj. alkoholu.

3) 1 obj. roztworu szkła wodnego (zawierającego 35,84 g SiO_2 i 11,25 g Na_2O w 100 ml wody) miesza się [1] z 1 obj. wody i 2 obj. roztworu NaOH (1,26) i zaszczepia kryształkami $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, uzyskanymi np. przez strącenie z części roztworu alkoholem. Jeśli roztwór szkła wodnego posiada inny skład, należy użyć odpowiednio zmienionej ilości NaOH. Mieszanina po kilku godzinach krzepnie. Kryształy oddziela się od ługu pokrystalicznego przez odsączanie, wytłaczanie lub najlepiej przez odwirowanie. Przekrystalizowuje się 1 lub 2 razy z 2-3-proc. NaOH (zaszczepiając kryształkami). Suszy się za pomocą bibuły.

Sodowy metafosforan

$(NaPO_3)_6$

Natrium phosphoricum (meta) — Метафосфорнокислый натрий, метафосфат натрия — Sodium metaphosphate — Natrium-metaphosphat

C. cz. 611,77

Własności

$(NaPO_3)_6$ — biały, higroskopijny proszek o gęstości ok. 2,5, topi się powyżej temp. 600 °C. W wodzie dobrze rozp. Roztwory wodne mają odczyn słabo kwaśny. Gęstość roztworów wodnych $NaPO_3$ w zależności od stężenia podano poniżej

% wag.	1	2	4	6	8
d^{20}	1,0064	1,0145	1,0304	1,0461	1,0614

Metafosforan sodowy istnieje w postaci niespolimeryzowanej oraz spolimeryzowanej, a ostatnia może być bezwodna i uwodniona. Stopień spolimeryzowania zależy od temp., do której ogrzano NaH_2PO_4 lub $NaNH_4HPO_4$. Po ogrzaniu pierwszej soli z początku do temp. 250 °C, a następnie do temp. 350 °C, przechodzi ona przez $Na_2H_2P_2O_7$ w $(NaPO_3)_2$ (sól Maddrella), która

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 624.
[2] K. Vesterberg: *Z. anorg. Chem.* **88**, 341 (1914).

powyżej temp. 505 °C przechodzi w $(NaPO_3)_3$, a ta powyżej temp. 607 °C w $(NaPO_3)_6$ (najlepiej znaną).

W roztworze wodnym sól ta ulega hydrolizie.

Wymagania techniczne wg BTU MXП [1] 783-52 dla gatunku cz.

Zawartość $NaPO_3$ min., %	95,
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) orto- i pirofosforany (NaH_2PO_4)	0,2
2) chlorki (Cl)	0,01
3) siarczany (SO_4)	0,02
4) żelazo (Fe)	0,005
5) metale ciężkie (Pb)	0,005

Otrzymywanie [1] $(NaPO_3)_6$

1) 86 g $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ (cz.) ostrożnie ogrzewa się w tyglu o poj. 100 ml do temp. 110 °C, utrzymuje w tej temp. przez 2 godz w celu całkowitego odwodnienia, a następnie przez 4 godz praży w piecu muflowym w temp. 700—750 °C. Stopioną sól wylewa się do platynowej parownicy chłodzonej wodą. Po skrzepnięciu oddziela się sól od ścian parownicy. Uzyskuje się 40 g preparatu (95%).

2) $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ przez 10 do 15 min ogrzewa się w temp. 620 °C, po czym szybko chłodzi.

Sodowy metawanadan [2]

$NaVO_3 \cdot 2H_2O$

Natrium vanadicum (meta) — Ванадиевокислый натрий, метаванадат натрия — Sodium metavanadate — Natriummetavanadat

C. cz. 157,96

Własności

Biały lub żółtawy krystaliczny proszek o gęstości 2,79 i tt. bezw. soli 562 °C. W wodzie dobrze rozp., prawie nierozp. w alkoholu. Roztwór nasycony zawiera:

w temp., °C	25	40	60	70
$NaVO_3$, %	14,0	17,1	20,3	23,1

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia jest następująca:

% wag. $NaVO_3$	1	2	4	6	8	10	12
d_4^{20}	1,0060	1,0140	1,0302	1,0469	1,0690	1,0814	1,0991

[1] Kariakin i Angiełow, str. 386.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 369.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY-4-04-48[1]		B. D. H.[2]
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość $NaVO_3$ min., %	76,5	75,8	98
Straty prażenia, %	23,0	23,0	2
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,2	0,4	
2) chlorki (Cl)	0,01	0,1	0,01
3) siarczany (SO_4)			0,05
4) kwas krzemowy (SiO_2)	0,1	0,3	
5) kwas węglowy (CO_2)	0,4	nie norm.	

Otrzymywanie

Do roztworu 120 g Na_2CO_3 (cz. d. a.) w 1 l wody, mieszając, dodaje się małymi porcjami 250 g NH_4VO_3 (cz.). Ciecz gotuje się przez 2 do 2,5 godz w celu usunięcia NH_3, uzupełniając straty wody powstałe wskutek parowania i utrzymując gęstość 1,25—1,28 roztworu (w temp. 50—60 °C). Następnie roztwór sączy się, odparowuje na łaźni w temp. 70—80 °C do gęstości 1,35—1,38 (w temp. 50—70 °C) i chłodzi do temp. 20—25 °C.

Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa 3—4 razy zimną wodą (po 50 ml) i 2 razy alkoholem, porcjami po 40—50 ml. Suszy się w temp. 40—50 °C do zniknięcia zapachu alkoholu. Uzyskuje się 210 g preparatu cz. d. a. (wydajność 80%).

Sodowy molibdenianofosforan

$$Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$$

(Dwunastomolibdenianofosforan sodowy)

Natriumphosphomolybdaenicum — Фосфарномолибденовокислый натрий, молибдат-фосфат натрия — Sodium phosphomolybdate, sodium molybdophosphate — Phosphormolybdänsaures Natrium

C. cz. 1945,24

Własności

Żółtawe kryształy, łatwo rozp. w wodzie. Przechowuje się je w naczyniach ze szkła ciemnego, szczelnie zamkniętych. Należy chronić przed pyłem i amoniakiem.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 369.
[2]) Dla substancji bezwodnej.

Wymagania techniczne wg МП ТУ-4222-53 [1]

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość P_2O_5, %	3,5—4,0 [2]	
Zawartość MoO_3, %	90,5—94,0 [2]	
Straty prażenia, %	12—17	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02
2) chlorki (Cl)	0,01	0,02
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02
4) amon (NH_4)	0,005	0,015
5) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,003
6) żelazo (Fe)	0,001	0,002

Otrzymywanie [1]

1) 100 g molibdenianu amonowego rozpuszcza się w 300 ml wody w srebrnej parownicy, ogrzewa na łaźni wodnej (wyciąg!), dodaje 49 g NaOH i w dalszym ciągu ogrzewa, aż zniknie zapach NH_3, uzupełniając wyparowywaną wodę. Roztwór sączy się, dodaje do niego 16,9 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ i 104 ml HCl (1,19). Zabarwiony na żółto roztwór odparowuje się na łaźni wodnej do początku krystalizacji i powoli chłodzi, pozostawiając na łaźni. Wydzielone kryształy odsącza się, rozpuszcza w 120 do 130 ml gorącej wody i mieszając prętem szklanym odparowuje do początku krystalizacji, po czym powoli chłodzi. W ten sam sposób przekrystalizowuje się sól jeszcze raz, rozpuszczając ją w 100 ml wody. W końcu sól rozpuszcza się w 60—80 ml gorącej wody, dwukrotnie sączy przez gęsty sączek i odparowuje w próżni. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy w eksykatorze nad H_2SO_4.

Pozostały po pierwszej krystalizacji ług pokrystaliczny wytrząsa się w rozdzielaczu z acetonem biorąc 50 ml acetonu na każde 50 ml ługu. Ciecz rozwarstwia się na 3 warstwy, z których górną i dolną odrzuca się. Ze środkowej zielonej warstwy odpędza się aceton na łaźni wodnej, resztę przelewa do porcelanowej parownicy, dodaje do niej 7 ml HNO_3 (1,4) w celu utlenienia niższych tlenków molibdenu, sączy i odparowuje do początku krystalizacji. Kryształy przekrystalizowuje się 2 razy z tym, że za drugim razem odparowuje się w próżni.

Ługi pokrystaliczne z następnych krystalizacji łączy się i odparowuje do pojawienia się warstewki kryształów. Sól przekrystalizowuje się 2 do 3 razy w zwykły sposób i raz odparowywując w próżni.

Uzyskuje się 60 g prepartu cz. d. a. z wydajnością 70%.

2) W celu otrzymania roztworu tego odczynnika rozpuszcza się 20 g molibdenianu amonowego w 20 ml gorącej wody i dodaje 100 g HNO_3 (1,2). Do cieczy ogrzanej na łaźni wodnej dodaje się roztwór Na_2HPO_4 dopóty, dopóki nie przestanie strącać się osad. Ciecz znad osadu dekantuje się, osad przemywa gorącą wodą, odsącza i ogrzewając na łaźni wodnej rozpuszcza w możliwie małej ilości 20-proc. Na_2CO_3. Roztwór odparowuje się do sucha, pozostałość praży w celu usunięcia NH_3, zwilża kilku kroplami HNO_3 i znowu praży do stopienia się soli. Białą sól rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje nieco HNO_3, przy czym roztwór staje się żółty.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 417.
[2]) W wyprażonym preparacie.

Sodowy mrówczan

HCOONa HCOONa · $2H_2O$

Natrium formicicum — Муравьинокислый натрий, Формиат натрия — Sodium formate — Natriumformiat

C. cz. 68,008 względnie 104,04

Własności

HCOONa — bezbarwne, jednoskośne, rozpływające się na powietrzu kryształy, o gęstości 1,92 (20 °C) i tt. 253 °C. W wyższej temp. sól rozkłada się. Rozpuszcza się w wodzie [1], alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia jest następująca [2]:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,0049	8	1,0498	14	1,0895	20	1,1300
2	1,0112	10	1,0630	16	1,1029	22	1,1439
4	1,0239	12	1,0762	18	1,1164	24	1,1580
6	1,0368						

Z nasyconych roztworów HCOONa oziębionych poniżej temp. 15,3 °C krystalizuje sól trójwodna, w temp. 15,3—27,9 °C — sól dwuwodna, a w wyższych temp. — bezwodna.

Sól dwuwodna łatwo wietrzeje na suchym powietrzu, a rozpływa na wilgotnym. Ogrzana do temp. 130 °C topi się i przechodzi w sól bezwodną.

Wymagania techniczne

	ZN-56/MPCh/F-580		GOST 5559-50		Baker[3]	Rosin [3]
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.d.a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość HCOONa min., %	99,0	98,0	99,5	99	99,0	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,010
2) wolny kwas (HCOOH)	0,02	0,05				0,05
3) wolna zasada (Na_2CO_3)	0,02	0,05				brak
4) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,02	0,0005	0,002
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,02	0,08	0,001	0,005
6) szczawiany (C_2O_4)						wg przep.
7) fosforany (PO_4)						0,001
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,0005	0,001
9) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,003	0,0005	0,0005
10) substancje strącalne NH_4OH	0,004	0,008				
11) wapń i magnez	0,006 [4]	0,01 [4]			0,001 [5]	0,005 [5]

Otrzymywanie

Do 200 g $NaHCO_3$ mieszając [6] stopniowo dodaje się 120 g techn. 85-proc. HCOOH, z tym, że na końcu mieszanina powinna mieć odczyn zasadowy. Dodaje się 0,5 g węgla aktywowanego, ogrzewa przez 1—2 godz i sprawdza

[1] Poradnik, str. 204.
[2] D'Ans i Lax, str. 809.
[3] Dla soli bezwodnej.
[4] Jako CaO + $Mg_2P_2O_7$.
[5] Wapń (Ca).
[6] Kariakin i Angiełow, str. 387.

wodą siarkowodorową, czy roztwór nie zawiera Fe^{3+}. Jeśli jest żelazo, dodaje się wody siarkowodorowej i sączy. Przesącz zakwasza się HCOOH (ok. 8 ml) do odczynu słabo kwaśnego (lakmus), odparowuje do gęstości 1,29 (80 °C) i chłodzi do temp. 20 °C. Wydziela się 5—10 g niezbyt czystej soli, którą odsącza się, a przesącz odparowuje na łaźni piaskowej do temp. wrzenia (115 °C) i chłodzi lodem. Kryształy po odsączeniu przemywa się alkoholem. Uzyskuje się 130 g preparatu cz. d. a. (wydajność 88%).

Badanie czystości bezw. soli (wg Rosina)

1. Zawartość HCOONa. 1 g preparatu suszy się przez 18 godz nad H_2SO_4. Odważa się 0,4 g suchej próbki, rozpuszcza w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. 20 ml tego roztworu przenosi się do kolbki z doszlifowanym korkiem, dodaje 2 ml 10-proc. NaOH i 50 ml 0,1 n $KMnO_4$. Ogrzewa się przez 20 min na łaźni wodnej, chłodzi, dodaje 3 ml HCl i 3 g KJ i miareczkuje wydzielony jod, odpowiadający nadmiarowi $KMnO_4$, za pomocą 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi przy końcu miareczkowania. Oznacza się miano $KMnO_4$ w stosunku do $Na_2S_2O_3$ wykonując ślepą próbę w ten sam sposób, z tą samą ilością $KMnO_4$ i innych odczynników. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}003400$ g $NaCHO_2$. Zachodzi reakcja

$$3\,NaCHO_2 + 2\,KMnO_4 + NaOH = 2\,Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2\,MnO_2 + 2\,H_2O$$

2. Substancje nierozp. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i ogrzewa przez 30 min na łaźni wodnej. Sączy się, osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Szczawiany. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 1 kroplę lod. CH_3COOH i 1 ml 10-proc. $CaCl_2$. W ciągu 10 min nie powinno być zmętnienia.

5. Fosforany. Praży się 2 g preparatu w platynowym naczyniu. Pozostałość kruszy się, dodaje 25 ml wody i 1 ml 30-proc. H_2O_2 i gotuje przez kilka minut. Zobojętnia się 25-proc. H_2SO_4, dodaje 2 ml nadmiaru kwasu, sączy i przesącz odparowuje do początku wydzielania się par H_2SO_4. Rozcieńcza się do 20 ml, dodaje po 1 ml odczynnika na PO_4^{3-} (str. 150) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Jeśli się pojawi niebieskie zabarwienie, nie powinno być ono ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym zawierającym w tej samej objętości 0,02 mg PO_4^{3-}, 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml odczynnika na PO_4^{3-}.

6. Siarczany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg SO_4^{2-}.

7. Wolny kwas, wolna zasada. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Nie powinno być różowego zabarwienia, lecz powinno się ono pojawić po dodaniu najwyżej 0,25 ml 0,1 n NaOH.

8. Wapń. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i dodaje 1 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$. W ciągu 10 min nie powinno być zmętnienia.

9. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, rozcieńcza do 30 ml i dodaje 2 ml 1 n HCl (A). Do pozostałych 30 ml roztworu dodaje się 2 ml 1 n HCl (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

10. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 4 ml HCl, ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), wstrząsa przez 30 sek i pozostawia do rozwarstwienia. Czerwone zabarwienie w klarownej warstwie butanolowej nie może być ciemniejsze od zabarwienia w roztworze kontrolnym zawierającym 0,01 mg Fe^{3+}, 1 ml HCl, 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN.

Sodowy nadboran

$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
lub $NaBO_3 \cdot 4H_2O$

(Nadtlenoboran sodowy)

Natrium perboricum — Надборнокислый натрий, перборат натрия — Sodium perborate — Natriumperborat

C. cz. 153,86

Własności

Biały, krystaliczny (jednoskośny) proszek o słonym smaku, trwały, jeśli przechowuje się go w suchym i zimnym miejscu, a rozkładający się w obecności wilgoci lub po ogrzaniu do temp. topnienia (63 °C) z wydzieleniem tlenu. Przechowywany nad H_2SO_4 lub P_2O_5 traci 3 mole H_2O. W wodzie słabo rozpuszcza się 2,55 g w 100 g wody w temp. 15 °C).

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT(1960) Cz.	TY ГКХ ОРУ 119-59 Cz.	Baker An. reag.
Zawartość aktywnego O_2 (O) min., %	9,5	10,1—10,4	9,5
Straty prażenia, %		54,5—57,7	
Zawartość $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ min., %		99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w HCl		0,02	
2) chlorki (Cl)	0,006	0,005	0,002
3) fosforany (PO_4)	0,006		0,002
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,005	0,005
5) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,001	0,001
6) żelazo (Fe)	0,001	0,005	0,001

Otrzymywanie

1) 20 g boraksu i 4 g NaOH rozpuszcza się [1] w małej ilości wody i dodaje 120 ml 3-proc. H_2O_2. Po pewnym czasie wydzielają się kryształy, które przemywa się najpierw zimną wodą, a następnie alkoholem i eterem. Uzyskuje się 15 g preparatu.

2) 120 g sproszkowanego [2] boraksu rozpuszcza się w 150 ml ciepłej wody i dodaje roztwór 24 g NaOH (cz.) w 200 ml wody. Roztwór chłodzi się do temp. pokojowej i dodaje 75 ml 30-proc. H_2O_2 (cz.). Po pewnym czasie z roztworu, który co pewien czas miesza się, wydzielają się kryształy, które przemywa się jak w metodzie 1. Uzyskuje się 114 g nadboranu.

3) Do roztworu 40 g NaOH (cz.) w 200 ml wody dodaje się [2] 60 g krystalicznego H_3BO_3. Po ochłodzeniu dodaje się 120 ml 30-proc. H_2O_2. Krystalizuje się i oczyszcza jak poprzednio. Uzyskuje się 100 g preparatu.

4) Do oziębionego lodem [2] roztworu 62 g H_3BO_3 w 500 ml wody dodaje się małymi porcjami 78 g Na_2O_2, przy czym temp. nie może przekroczyć 30 °C. Otrzymuje się 45 g preparatu (a więc wydajność mniejsza, niż w metodzie 3, produkt również jest mniej czysty).

[1] H. J. Becher, p. Brauer, t. I, str. 706.
[2] Wg O. T. Christensena, p. Gmelin, Nr systematyczny 21 (Na), str. 672.

Sodowy nadchloran

$NaClO_4$ $NaClO_4 \cdot H_2O$

Natrium perchloricum — Хлорнокислый натрий, перхлорат натрия — Sodium perchlorate — Natriumperchlorat

C. cz. 122,44 względnie 140,46

Własności

$NaClO_4 \cdot H_2O$ — bezbarwne kryształy o gęstości 2,02. Z roztworów w temp. powyżej 50 °C wydziela się sól bezwodna, topniejąca w temp. 482 °C z rozkładem. Rozpuszcza się w wodzie [1], alkoholu i eterze. Nasycony roztwór na 100 g H_2O zawiera 167 g bezw. $NaClO_4$ w temp. 0 °C, a 289 g w temp. 60 °C.

Wymagania techniczne

	$NaClO_4 \cdot H_2O$			$NaClO_4$		
	BTY PY-839-532)	B.D.H.	Riedel de Haën	BTY PY-870-532)	WWT (1962)	
Gatunek	Cz.	(Cz.)	zur Anal.3)	Cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $NaClO_4$ min., %	89	75		96	99,5	98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) wilgoć	3					
2) substancje nierozp. w H_2O	0,02		0,006	0,02	0,005	0,01
3) wolna zasada (NaOH)	1		0,05	wg przep.4)	0,11	0,16
4) wolny kwas ($HClO_4$)			0,05		0,05	0,1
5) chlorki (Cl)		0,155)	0,001		0,005	0,01
6) chlorany (ClO_3)			0,005		0,0105)	0,0155)
7) siarczany (SO_4)	0,002	0,02	0,005		0,0025	0,05
8) ołów (Pb)		0,002	0,0005		0,0005	0,001
9) żelazo (Fe)		0,001	0,0005		0,0005	0,001
10) wapń (Ca)			0,003		0,005	0,08
11) arsen (As)		0,0002				

Otrzymywanie [2]

1) Do gorącego roztworu 100 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (cz. d. a.) w 300 ml wody dodaje się małymi porcjami 234 g 30-proc. $HClO_4$ (cz. d. a.) dopóty, dopóki odczyn roztworu nie będzie słabo kwaśny (wobec lakmusu). Po godzinie sprawdza się odczyn roztworu i w razie potrzeby dodaje Na_2CO_3 lub $HClO_4$. Sączy się (jeśli wydzielą się kryształy $KClO_4$) i przesącz odparowuje do sucha

[1]) Gęstość roztworów wodnych (d^{18}) p. Poradnik, str. 138.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 423.
[3]) Wg katalogu z 1961 r. Katalog z 1962 r. tej pozycji nie zawiera.
[4]) 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 1—2 krople oranżu metylowego i zobojętnia 0,1n HCl, zużywając najwyżej 1 ml kwasu.
[5]) Jako Cl.

na łaźni wodnej. Parownicę z solą przenosi się na łaźnię piaskową pod wyciągiem i ogrzewa najpierw do temp. 100—150 °C, a następnie do temp. 180—200 °C, aż ustanie wydzielanie się dymu $HClO_4$. Pozostałość rozpuszcza się w małej ilości zimnej wody, sączy i odparowuje do konsystencji gęstej papki. Kryształy odsącza się na szklanym sączku i suszy podwyższając stopniowo temp. do 220—230 °C. Uzyskuje się 65—68 g bezw. preparatu cz. Wydajność 90%.

2) Przesączony roztwór 200 g $NaClO_3$ w 400 ml wody elektrolizuje się prądem o natężeniu anodowym 0,7—0,8 A/cm², stosując katodę niklową i anodę platynową. W razie użycia anody o powierzchni 25 cm², reakcja kończy się w ciągu 3—4 godzin. Temperaturę elektrolitu utrzymuje się w granicach 10—15 °C. Przebieg elektrolizy kontroluje się pobierając 1 ml próbki roztworu. Do próbek tych dodaje się 25 ml 0,1 n $FeSO_4$, gotuje w atmosferze CO_2, po ochłodzeniu rozcieńcza do 200 ml i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ (str. 695, oznaczanie zawartości $NaClO_3$). Gdy 92—96% $NaClO_3$ utleni się przechodząc w $NaClO_4$, roztwór odparowuje się i krystalizuje jak w metodzie 1.

Sodowy nadjodan

$NaJO_4$

(Metanadjodan sodowy)

Natrium perjodicum — Иоднокислый натрий, периодат натрия — Sodium periodate — Natriumperjodat

C. cz. 213,89

Własności

Bezbarwne kryształy o gęstości 3,865 (16 °C), rozkładające się powyżej temp. 300 °C, rozpuszczalne w wodzie i w kwasach (H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH).

Wymagania techniczne

	WWT (1962)		B.D.H.	Riedel de Haën
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $NaJO_4$ min., %	99,8—100,3		98	
pH 5-proc. roztworu			4,0—4,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,010	0,020		0,01
2) wolny kwas			0,4 ml N/1 %	
3) wilgoć			0,1	
4) chlorki (Cl)	0,020	0,040	0,01 [1])	0,02 [2])
5) siarczany (SO_4)			0,01	
6) azotany (NO_3)			wg przep.	
7) jodki (J)			0,001	
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002		0,001
9) mangan (Mn)	0,0003	0,0006		0,0003

[1]) Chlorki, chlorany i bromki (Cl).
[2]) Chlorki i inne halogenki.

Otrzymywanie [1]

Do roztworu $NaJO_3$, otrzymanego z $NaClO_3$ i 100 g J_2 (str. 716, metoda 1) albo przez rozpuszczenie 156,1 g $NaJO_3$, dodaje się 140 g NaOH i jeśli potrzeba, 100—200 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i wprowadza silny strumień Cl_2 rurką o średnicy co najmniej 1 cm. Po upływie 10—15 min zobojętnianie ługu jest zakończone i chlor nie ulega absorpcji. Roztwór lekko alkalizuje się za pomocą NaOH (w celu przeprowadzenia małej ilości $Na_2H_3JO_6$ w trudniej rozpuszczalny $Na_3H_2JO_6$), chłodzi, odsącza kryształy i przemywa je kilka razy zimną (20 °C) wodą i suszy w temp. 110 °C. Uzyskuje się [2] 225 g paranadjodanu sodowego $Na_3H_2JO_6$ z wydajnością 97—98%.

Na 100 g $Na_3H_2JO_6$ dodaje się 200 ml wody i 55 ml stęż. HNO_3, ciecz sączy przez szklany sączek, jeśli nie jest klarowna, i odparowuje na łaźni wodnej do początku krystalizacji, chłodzi [3] do temp. 20 °C, odsącza kryształy, przemywa zimną wodą i suszy w temp. 110 °C. Uzyskuje się 61—62,1 g $NaJO_4$ o czystości 99,5—99,8% z wydajnością 84—86%. W czasie syntezy zachodzą następujące reakcje:

$$NaJO_3 + 4\,NaOH + Cl_2 = Na_3H_2JO_6 + 2\,NaCl + H_2O$$

$$Na_3H_2JO_6 + 2\,HNO_3 = NaJO_4 + 2\,NaNO_3 + 2\,H_2O$$

Z ługu pokrystalicznego przez dodanie KNO_3 można uzyskać 10—12 g KJO_4.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $NaJO_4$. Oznacza się jak w przypadku KJO_4 z tym, że 1 ml 0,1 n Na_3AsO_3 odpowiada 0,010695 $NaJO_4$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 25 g preparatu w gorącej wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3—5. Chlorany, chlorki, bromki, jodki i siarczany. Jak przy badaniu nadjodanu potasowego.

6. Azotany. Do 2 g preparatu dodaje się 10 ml wody, 5 ml 5 n NaOH i 1 g stopu Devardy i ogrzewa. Nie powinno wyczuć się zapachu NH_3.

7. Wilgoć. Suszy się 5 g preparatu do temp. 110 °C w ciągu 1 godz. Ubytek masy nie powinien przekraczać 5 mg.

8. Wolny kwas. Dodaje się 1 ml 1 n HCl do 200 ml wody w stożkowej kolbie i gotuje w ciągu 3 min. Kolbę zamyka się korkiem z rurką zawierającą wapno sodowane i chłodzi do temp. pokojowej. Dodaje się 0,5 ml 0,02-proc. wodnego roztworu czerwieni fenolowej i zobojętnia 0,1 n NaOH. W roztworze tym rozpuszcza się 5 g preparatu i przechowuje w ciemności przez 30 min. Dodaje się 5 g glikolu etylenowego, miesza, znowu pozostawia w ciemności na dalsze 20 min i miareczkuje 0,1 n NaOH w atmosferze azotu. Powinno zużyć się najwyżej 0,2 ml 0,1 n NaOH.

---

[1]) H. H. Willard, p. Inorganic Syntheses, t. 1, str. 168.

[2]) Inną metodę otrzymywania $Na_3H_2JO_6$ podaje P. M. Bernays, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 212.

[3]) W niższych temp. może wydzielić się $NaJO_4 \cdot 3H_2O$. Temperatura przemiany wynosi wprawdzie 34,4 °C, lecz jeśli nie ma kryształów tej uwodnionej soli, roztwór można chłodzić do temp. 20 °C.

Sodowy nadsiarczan

$Na_2S_2O_8$

(Nadtlenodwusiarczan sodowy)

Natrium persulfuricum — Надсернокислый натрий, персульфат натрия — Sodium persulphate (persulfate) — Natriumpersulfat, Natriumperoxydisulfat

C. cz. 238,10

Własności

Biały, krystaliczny proszek, rozkładający się z wydzielaniem O_2 w obecności wilgoci lub po ogrzaniu. W wodzie bardzo dobrze rozp. Roztwory wodne stopniowo rozkładają się nawet w temp. pokojowej, a szybko po ogrzaniu. Silny utleniacz.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY-3104-55[1]) Cz. d. a.	BTY-3104-55[1]) Cz.	B.D.H. (Cz.)
Zawartość $Na_2S_2O_8$ min., %	98	95	95
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,03	0,06	
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005
3) azot ogólny (N)	0,03	0,03	0,1 (NH_3)
4) metale ciężkie (Pb)	0,0025	0,005	
5) żelazo (Fe)	0,001	0,003	
6) mangan (Mn)	0,0003	0,0006	

Otrzymywanie [1])

1) 430 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ch. cz.) rozciera się w moździerzu z 340 g $(NH_4)_2S_2O_8$ (cz. d. a.). W wyniku reakcji: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + (NH_4)_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + 2NH_3 + CO_2 + 11H_2O$ otrzymuje się papkę, z której wydziela się NH_3 (*wyciąg!*). W celu usunięcia resztek NH_3 ogrzewa się masę do temp. 40—50 °C lub przepuszcza przez nią powietrze pozbawione CO_2. W końcu odsącza się kryształy (szklany sączek) i suszy w zaciemnionym miejscu. Uzyskuje się preparat cz.

2) Preparat cz. d. a. uzyskuje się w wyniku reakcji

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NaOH = Na_2S_2O_8 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Do kolby kulistej o poj. 500 ml wsypuje się 122 g $(NH_4)_2S_2O_8$ (cz. d. a.) i wlewa 100 ml 33-proc. NaOH (cz.). Kolbę łączy się z pompą próżniową i ogrzewa do temp. 30—40 °C. Ulatnia się NH_3 i część wody. Roztwór odparowuje się do połowy objętości, chłodzi, odsącza wydzielone kryształy i suszy je przez 1—2 godz w temp. 40 °C. Uzyskuje się 88 g preparatu cz. d. a. o zawartości 97—99% $Na_2S_2O_8$.

Ług pokrystaliczny zawierający do 12 g NaOH na 1 litr, wykorzystuje się w następnej syntezie. W ten sposób można wydajność $Na_2S_2O_8$ podwyższyć do 94%.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 390.

Sodowy nadtlenek

Na_2O_2

Natrium peroxydatum (albo hyperoxydatum) — Перекись натрия — Sodium peroxyde — Natriumperoxyd

C. cz. 77,978

Własności

Żółtawa substancja o gęstości 2,805 i tt. 460 °C. W temp. czerwonego żaru wydziela O_2. Z wodą tworzy NaOH i H_2O_2. Na powietrzu absorbuje wilgoć i CO_2. W zetknięciu z substancjami org. lub łatwo utleniającymi się może nastąpić pożar lub eksplozja.

Istnieją też wodziany (hydraty). $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ topi się w temp. 30 °C w swojej wodzie krystalizacyjnej. Własnościami nie różni się od Na_2O_2. Przechowywany dłuższy czas nad H_2SO_4 w eksykatorze próżniowym traci 6 moli wody i tworzy $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$.

Wymagania techniczne

	ТУ МХП-1665-50		B.D.H.	Merck	WWT (1961)	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal. (gekörnt)	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Na_2O_2 min., %	94	87	85	(92)	94,0	85,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O				0,02	0,01	0,02
2) chlorki (Cl)	0,003	0,008	0,04	0,02	0,002	0,02
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,03	0,005	0,001	0,001	0,01
4) fosforany (PO_4)	brak	0,01	0,005	0,0005	0,0005	0,005
5) azot ogólny (N)	0,01	0,01		0,003	0,003	0,01
6) kwas krzemowy i substancje strącalne NH_4OH (SiO_2)	0,05	0,1	0,01	0,005(Al)	0,005(Al)	0,01(Al)
7) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,008	0,01	0,002[1])	0,002	0,01
8) żelazo (Fe)	0,005	0,05	0,005	0,002	0,002	0,01

Otrzymywanie

1) Metaliczny sód utlenia się[2]) najpierw do Na_2O w atmosferze zawierającej mniej O_2 niż powietrze, a następnie dalej utlenia w temp. 200—350 °C w atmosferze o większej zawartości O_2 niż w powietrzu. Do tej drugiej czynności dobrze jest uprzednio sproszkować Na_2O w atmosferze pozbawionej wilgoci.

2) 10 g NaOH nie zawierającego[3]) węglanów rozpuszcza się w 25 ml wody w zamkniętej kolbie stożkowej i chłodzi do temp. 15 °C. Mieszając ciecz, powoli dodaje się 10 g 30-proc. H_2O_2, tak aby temp. cieczy nie przekroczyła 18 °C. Następnie dodaje się 60 ml alkoholu ochłodzonego do temp. 15 °C. Kolbę zamyka się i energicznie wstrząsa. Roztwór pozostawia się na pół go-

[1]) W preparacie ziarnistym; w preparacie sproszkowanym do 0,01%.
[2]) E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 867.
[3]) R. A. Penneman, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 1.

dziny, dekantuje ciecz znad osadu $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$, który dwukrotnie przemywa się 60 ml porcjami zimnego alkoholu. Białe kryształy odsącza się (używając pompki i utwardzonej bibuły filtracyjnej) i przemywa eterem. Szybko przenosi się je do eksykatora zawierającego H_2SO_4 (lecz nie próżniowego) i pozostawia na 10 godz w temp. nie przekraczającej 15 °C. Uzyskuje się 15 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 92% (w stosunku do H_2O_2). Przez ograniczony czas można go przechowywać w lodówce.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Na_2O_2. 0,2 g preparatu dodaje się do mieszaniny złożonej z 10 ml 1 m KJ, 10 ml 5 n HCl i 10 ml wody i po upływie 15 min miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}003899$ g Na_2O_2.

2. Roztwór. 5 g preparatu dodaje się małymi porcjami do 100 ml wody. Roztwór powinien być najwyżej lekko mętny. Służy do próby 3.

3. Chlorki. Do 5 ml roztworu z próby 2 dodaje się 40 ml wody i 5 ml 5 n HNO_3, zagotowuje, chłodzi i dodaje 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z 0,1 mg Cl^-.

4. Siarczany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 70 ml wody, dodaje 30 ml 5 n HCl, zagotowuje, dodaje 2 ml 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na 6 godz. Nie powinno być osadu ani zmętnienia.

5. Fosforany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody w platynowej parownicy, zobojętnia 5 n H_2SO_4 (ok. 5 ml) wobec lakmusu i dodaje 2 krople nadmiaru kwasu. Odparowuje się do sucha i osad rozpuszcza w 100 ml wody (roztwór A). Do 20 ml roztworu A dodaje się 3 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml odczynnika na PO_4 (str. 150) i przez 10 min ogrzewa na łaźni wodnej w temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z 0,01 mg PO_4^{3-}.

6. Krzemiany. Do 5 ml roztworu A (p. próba 5) dodaje się 15 ml wody, 1 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml odczynnika na PO_4 (str. 150) i ogrzewa w łaźni wodnej o temp. 60 °C przez 10 min. Niebieskie zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z 0,005 mg SiO_2.

7. Żelazo. Do 20 ml roztworu A (p. próba 5) dodaje się 2 ml 5 n HCl i 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ oraz postępuje dalej jak przy badaniu Na_2HAsO_4 (str. 681; zaczynając od wyrazów „i miesza").

8. Metale ciężkie. Do 20 ml roztworu A (p. próba 5) dodaje się 20 ml wody, 10 ml 5 n NH_4OH oraz postępuje dalej jak na str. 711 (próba 8, od wyrazów „i przepuszcza H_2S").

Sodowy nitroprusydek

$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$

(Nitrozylopięciocyjanożelazian (III) sodowy)

Natrium nitroprussicum — Нитропруссидный натрий, нитрозопентацианоферрат натрия, нитропруссид натрия — Sodium nitroprusside (nitroprussiate albo nitroferricyanide) — Nitroprussidnatrium, Dinatrium-pentacyanonitrosylferrat

C. cz. 297,95

Własności

Rubinowoczerwone, rombowe kryształy o gęstości 1,72, nie wietrzejące na powietrzu. Nie tracą wody krystalizacyjnej nawet w temp. 100 °C. Ogrzane

do temp. 400 °C rozkładają się z wydzieleniem NO i $(CN)_2$! Rozpuszczalne w wodzie i alkoholu (słabo). Roztwory wodne są nietrwałe. W środowisku zasadowym substancja ta jest silnym reduktorem. *Trująca.*

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-60/C-80091[1])		GOST 4218-48		B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	97,5	97,5	97,5	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,01	0,03	0,01	0,03		0,01
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,03	0,01	0,03	0,01	0,005
4) żelazicyjanki $[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,02	0,02			0,01	0,02
5) żelazocyjanki $[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,02	0,02			0,05	0,02

Otrzymywanie [2])

W kolbie z szeroką szyją rozpuszcza się, ogrzewając, 120 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ w 240 ml wody, a następnie mieszając dodaje 78 g $NaNO_2$. Kolbę zamyka się korkiem, w którym osadzono termometr, wkraplacz i szeroką rurkę do odprowadzania gazów, powstających w czasie reakcji. Kolbę umieszcza się pod *dobrym wyciągiem* (NO i $(CN)_2$!), ogrzewa do temp. 85 °C i bardzo powoli wprowadza z wkraplacza roztwór 68 g H_2SO_4 (1,84) w 240 ml wody, uważając, aby temp. cieczy nie przekroczyła 85—90 °C.

Po wlaniu roztworu H_2SO_4 dodaje się jeszcze 30 ml tego roztworu i ogrzewa ciecz przez 1—2 godz do temp. 100 °C, po czym bada roztwór na obecność $Fe(CN)_6^{3-}$ i $Fe(CN)_6^{4-}$. W tym celu do 0,5 ml roztworu dodaje się 2,5 ml wody i kilka kropli roztworu $FeSO_4$: nie powinno pojawić się niebieskie zabarwienie; jeśli pojawi się, do głównego roztworu dodaje się 2—3 g $NaNO_2$ i ponownie ogrzewa. Następnie wykonuje się drugą próbę: próbka cieczy po dodaniu roztworu $CuSO_4$ powinna dawać osad jasnozielony, a nie brunatny.

Ciecz sączy się do porcelanowej parownicy i mieszając dodaje ogrzany do temp. 80 °C roztwór 73 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 150 ml wody. W czasie tej syntezy zachodzą reakcje

$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,NaNO_2 + 4\,H_2SO_4 = 2\,K_2Fe(CN)_5NO + 2\,NO + (CN)_2 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,K_2SO_4 + 4\,H_2O$$

$$K_2Fe(CN)_5NO + CuSO_4 = CuFe(CN)_5NO + K_2SO_4$$

Gdy opadnie jasnozielony osad $CuFe(CN)_5NO$, zlewa się ciecz znad osadu, który przemywa się przez dekantację letnią wodą (25—30 °C) dopóty, dopóki nie wymyje się siarczanów (próba z $BaCl_2$). Przemyty osad rozkłada się stęż. roztworem zawierającym 40 g $NaHCO_3$. Zachodzi reakcja

$$CuFe(CN)_5NO + 2NaHCO_3 = Na_2Fe(CN)_5NO + CuCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Osad $CuCO_3$ odsącza się i przemywa na sączku wodą. Przesącz razem z wodami z przemywania zakwasza się 6—8 ml CH_3COOH i odparowuje do połowy objętości. W otrzymanym roztworze strąca się jony SO_4 dodając 1,5—2 g $Ba(CH_3COO)_2$, sączy, przesącz odparowuje na łaźni wodnej do pojawienia się

[1]) Zmiana normy, p. Biuletyn P.K.N. 3/63, poz. 34.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 391.

grubej warstewki kryształów i chłodzi. Uzyskane kryształy przekrystalizowuje się z gorącej wody i suszy w temp. najwyżej 40 °C. Otrzymuje się preparat gatunku cz.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $Na_2Fe(CN)_5NO$. Rozpuszcza się 2 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Do 50 ml tego roztworu dodaje się 50 ml wody i 1 ml 0,25 m K_2CrO_4 i miareczkuje 0,1 n $AgNO_3$. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ odpowiada 0,0149 g $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się w 10 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Roztwór powinien być klarowny i ciemnoczerwony.

3. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

4. Żelazicyjanki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i dodaje 1 ml 10-proc. roztworu $FeSO_4$. Zmętniały roztwór powinien mieć barwę czerwonobrunatną, bez odcienia zielonego lub zielonkawego.

5. Żelazocyjanki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 0,2 ml 0,33 m $FeCl_3$. Barwa roztworu nie powinna ulec zmianie w porównaniu z barwą pozostałych 10 ml roztworu.

Sodowy octan

$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ CH_3COONa

Natrium aceticum — Уксуснокислый натрий, ацетат натрия — Sodium acetate — Natriumacetat, essigsaures Natrium

C. cz. 136,07 C. cz. 82,024

Własności

$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ — bezbarwne, przezroczyste kryształy o gęstości 1,444 (15 °C) i tt. 58 °C, wietrzejące w suchym powietrzu, tracące wodę całkowicie w temp. 100—130 °C. Łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudniej w alkoholu (w 100 g bezw. alkoholu rozpuszcza się 1,81 g bezw. soli w temp. pokojowej).

CH_3COONa — biała, krystaliczna masa o gęstości 1,397 (15 °C) i tt. 320 °C, silnie higroskopijna. W temp. 390 °C zaczyna się rozkładać, głównie na aceton i Na_2CO_3. Roztwór nasycony [1] w 100 g wody zawiera:

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
bezw. CH_3COONa, g	36,3	46,2	65,3	139,2	153,2	170,3

Gęstość roztworów wodnych [2] w zależności od stężenia (w % wag. bezw. soli) jest następująca:

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
1	1,0033	8	1,0392	16	1,0807	24	1,1240
2	1,0084	10	1,0495	18	1,0913	26	1,1351
4	1,0186	12	1,0598	20	1,1021	28	1,1462
6	1,0289	14	1,0702	22	1,1130		

[1]) D'Ans i Lax, str. 946.
[2]) D'Ans i Lax, str. 811.

Wymagania techniczne dla $CH_3COONa \cdot 3H_2O$

Gatunek	RN-53/MPCh/-235		GOST 199-52		B. D. H.	Merck	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,5	99,0	99,0			
Największa ilość zanieczyszczeń, %							
1) substancje nieozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005		0,005	0,005
2) wolny kwas (CH_3COOH) albo	0,02	0,05	0,02	0,04	0,3 ml N/1 %		0,012
3) wolna zasada (Na_2CO_3)					0,1 ml N/1 %	0,008[1])	wg przep.
4) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,001	0,0003	0,001
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,002[2])	0,003
6) fosforany (PO_4)	0,0005	0,002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0003	0,0005
7) azotany (NO_3)						0,0015	
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,001	0,0009	0,0005
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
10) glin (Al)			0,0005	0,001		0,0005	
11) substancje strącalne NH_4OH	0,002	0,005					0,010
12) wapń	0,003	0,01	0,0025	0,0025	0,01	0,001	
13) magnez			0,00025	0,0005		0,0005	
14) potas (K)					0,01		
15) bar (Ba)							0,002
16) substancje redukujące $KMnO_4$	wg przep.[3])				0,004[4])	0,005[5])	wg przep.
17) przydatność do oznaczania Mn	wg przep.[6])						
18) arsen (As)						$5 \cdot 10^{-5}$	

[1]) Jako NaOH.

[2]) Oraz do 0,005% siarczynów (SO_3).

[3]) 3 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. H_2SO_4 (cz. d. a.) i 0,1 ml 0,1 n $KMnO_4$ (cz. d. a.). Różowe zabarwienie powinno utrzymać się przez 30 min.

[4]) Jako (O).

[5]) Jako HCOOH.

[6]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 300 ml wody, ogrzewa do wrzenia, dodaje 0,15 ml 0,1 n $KMnO_4$ (cz. d. a.) i gotuje przez 5 min. Po upływie 5 min roztwór powinien pozostać przezroczysty i zabarwiony na różowo.

Wymagania techniczne dla CH_3COONa (bezw.)

Gatunek	ZN-58/MPCh/01-804 Cz. d. a	ZN-58/MPCh/01-804 Cz.	B D.H. AnalaR	Merck zur Anal	Rosia
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02		0,005	0,01
2) wolna zasada (Na_2CO_3)	0,05	0,1		0,01[1])	0,04
3) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,002	0,0005	0,002
4) siarczany (SO_4)	0,003	0,015	0,01	0,0035	0,005
5) fosforany (PO_4)	0,001	0,005		0,0005	0,001
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,005		0,001	0,001
7) żelazo (Fe)	0,001	0,005		0,0005	0,001
8) wapń				0,0016	
9) magnez	0,01	0,02		0,008	0,02
10) substancje strącalne NH_4OH				0,0008 (Al)	
11) substancje redukujące $KMnO_4$	wg przep.[2])				
12) wilgoć			2,0	0,5	1,0

Otrzymywanie [3])

1) 500 g techn. produktu rozpuszcza się w 350 ml gorącej wody, sączy na gorąco i przesącz odparowuje na łaźni wodnej w temp. 65—70 °C do gęstości 1,27—1,28. Po ochłodzeniu do temp. 20 °C wydziela się ok. 400 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Kryształy odsącza się, przemywa małymi ilościami wody i rozpuszcza w 250—300 ml gorącej wody. Do roztworu dodaje się kilka kropli roztworu NaOH lub Na_2CO_3 do odczynu wyraźnie zasadowego i wlewa 80—100 ml 2,5-proc. $KMnO_4$. W ciągu 30—45 min powinno utrzymać się zabarwienie pochodzące od jonów MnO_4. Gdyby tak nie było, dodaje się jeszcze nieco roztworu $KMnO_4$. Roztwór gotuje się w celu rozłożenia nadmiaru $KMnO_4$, odsącza osad MnO_2, a przesącz odparowuje w temp. 65—70 °C do gęstości 1,24. Po ochłodzeniu uzyskuje się ok. 250 g uwodnionego preparatu cz. d. a. Kryształy suszy się w temp. pokojowej. Z ługu pokrystalicznego przez odparowanie go do gęstości 1,25 uzyskuje się dodatkową porcję kryształów gatunku cz.

2) W celu otrzymania bezw. soli ostrożnie odwadnia się sól uwodnioną ogrzewając ją stopniowo do temp. 120 °C w porcelanowej parownicy.

Badanie czystości (wg Rosina)

a) Substancji uwodnionej

1. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 150 ml wody i ogrzewa na łaźni wodnej przez 1 godz. Ewentualny osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

2. Wolny kwas, wolna zasada. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 100 ml wody wolnej od CO_2 i dodaje 0,2 ml 1-proc. fenoloftaleiny. Do zmiany barwy powinno zużyć się najwyżej 0,1 ml 0,1 n HCl lub 0,1 n NaOH.

---

[1]) Jako NaOH.

[2]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i postępuje dalej jak w odnośniku 3 przy poprzedniej tablicy.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 410.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Fosforany. Rozpuszcza się 4 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml odczynników na PO_4^{3-} (str. 397) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej do której użyto 0,02 mg PO_4^{3-}.

5. Siarczany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. HCl i 3 ml 12-proc. $BaCl_2$ i przez 5 min ogrzewa do temp. ok. 75 °C. Zmętnienie, jeśli się pojawi, nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,15 mg SO_4^{2-}.

6. Bar. Rozpuszcza się 4 g preparatu w 20 ml wody, bardzo słabo zakwasza 1 n HCl i dzieli na 2 równe części: do jednej dodaje się 1 ml 1 n H_2SO_4, a do drugiej 1 ml wody. Po upływie 2 godz oba roztwory powinny być jednakowo klarowne.

7. Wapń, magnez i substancje strącalne amoniakiem. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody, dodaje 5 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, 2 ml 1 m $(NH_4)_2HPO_4$ i 15 ml stęż. NH_4OH. Jeśli następnego dnia zauważy się osad, sączy się, przemywa 2,5-proc. NH_4OH i praży. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 15 ml wody i dodaje 5 ml 10-proc. HCl i rozcieńcza do 25 ml. Do 5 ml dodaje się 0,015 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Pozostałe 20 ml rozcieńcza się wodą do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

9. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w wodzie, dodaje 3 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_3$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

10. Substancje redukujące $KMnO_4$. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. H_2SO_4 i 0,1 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie w ciągu 1 godz.

b) Substancji bezwodnej

1. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody. Jeśli jest osad, sączy się, dobrze przemywa ciepłą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

2. Wolna zasada. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 3 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Do usunięcia różowego zabarwienia nie powinno zużyć się więcej niż 0,2 ml 0,1 n HCl.

3. Straty suszenia (wilgoć). Dokładnie odważa się ok. 2 g preparatu i suszy w temp. 120 °C do stałego ciężaru. Ubytek masy powinien odpowiadać najwyżej 1,0%.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 3 g preparatu w 20 ml wody, zobojętnia 1 n HCl, dodaje jeszcze 1 ml tego kwasu i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w próbie kontrolnej zawierającej w tej samej objętości 0,15 mg SO_4^{2-}, 1 ml 1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$.

6. Wapń, magnez i substancje strącalne NH_4OH. Oznaczanie jak dla $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

7. Fosforany, metale ciężkie, żelazo. Oznaczenia wykonuje się jak w próbach a) biorąc dwukrotnie mniejsze próbki.

Sodowy ortowanadan

$Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$

Natrium orthovanadatum — Ортованадиевокислый натрий, ортованадат натрия — Sodium vanadate (ortho) — Natrium-orthovanadat

C. cz. 400,09

Własności

Bezbarwne, igiełkowate kryształy o tt. 866 °C, rozp. w wodzie i nierozp. w alkoholu. Roztwory wodne mają odczyn zasadowy i ulegają hydrolizie (tworzy się $Na_4V_2O_7$ i NaOH). W czasie gotowania tworzy się metawanadan (i NaOH).

Wymagania techniczne wg BTU ИРЕА [1] dla gatunku cz. d. a.

Zawartość Na_3VO_4 min., %	45,5
Straty prażenia maks., %	54
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02
2) kwas krzemowy (SiO_2)	0,04
3) chlorki (Cl)	0,02
4) kwas węglowy (CO_2)	1,0

Otrzymywanie [1]

Z początku przyrządza się roztwór $NaVO_3$ z 24 g Na_2CO_3 i 50 g NH_4VO_3 (str. 722). Po przesączeniu dodaje się 65 ml roztworu NaOH (cz. d. a.) o gęstości 1,52—1,53. Stopniowo wydziela się osad ortowanadanu. Czeka się 25—30 min, sączy, osad przemywa 3—4 razy nasyconym roztworem Na_3VO_4, a następnie 2—3 razy porcjami po 10 ml alkoholu. Suszy się w temp. 40—50 °C do zaniku zapachu alkoholu. Uzyskuje się 120 g preparatu cz. d. a.

Sodowy pirofosforan

$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ $Na_4P_2O_7$

(Dwufosforan sodowy)

Natrium pyrophosphoricum — Пирофосфорнокислый натрий, пирофосфат натрия — Sodium (tetrasodium) pyrophosphate — Natriumpyrophosphat, Natriumdiphosphat

C. cz. 446,05 C. cz. 265,90

Własności

$Na_4P_2O_7$ — biała masa o gęstości 2,534, topi się w temp. 888 °C. Rozpuszcza się w wodzie i powoli ulega hydrolizie, szczególnie po ogrzaniu do wrzenia (ogrzewanie przez 60 godz do temp. 70 °C nie powoduje wyraźnej

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 370.

hydrolizy) w obecności kwasów. Z roztworów tej soli w gorącej wodzie, po ochłodzeniu wydziela się sól uwodniona $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ — bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,82, topniejące w temp. 79,5 °C, nieznacznie wietrzejące na powietrzu. Tracą wodę całkowicie w temp. 100 °C lub przechowywane przez dłuższy czas w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4. Rozp. w wodzie, nierozp. w alkoholu.

W 100 g wody rozpuszcza się [1]

w temp.,°C	0	20	40	60	80	100
$Na_4P_2O_7$, g	3,16	6,23	13,50	21,83	30,04	40,26

Gęstość roztworów wodnych [2] w zależności od stężenia $Na_4P_2O_7$ jest następująca:

% wag.	1	2	3	4
d^{20}	1,009	1,019	1,028	1,037

Wymagania techniczne dla $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$

	WWT/39 (1960)		GOST 342-41		B. D. H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz	Cz.d.a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99—101,0	98—102,0	99	97	99—102,0	
Straty prażenia maks., %	40—41,0	39—41,6			40,0—41,0	
pH 5-proc. roztworu w temp. 25°C	10,2—10,8	—			10,2—10,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O			0,005	0,01		0,01
2) substancje nierozp. i strącalne NH_4OH	0,005	0,01				
3) węglany (CO_2)	0,002	0,15	0,15	0,3		0,002
4) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,005	0,002
5) azot ogólny (N)	0,00025	—				0,00025
6) *o*-fosforany (PO_4)	0,1	0,3	0,3	0,3		0,1
7) siarczany (SO_4)	0,01	0,05	0,05	0,05	0,001	
8) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,001	0,002	0,0005	0,0005
9) żelazo (Fe)	0,0005	0,003	0,001	0,003	0,00025	0,0005
10) potas (K)	0,01					0,01
11) arsen (As)	0,0001	0,0005	0,0001	0,0005		0,0001

Otrzymywanie [3]

180 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (cz.) podsusza się w porcelanowej parownicy przykrytej szkiełkiem zegarkowym, przez 4—5 godz w temp. 120—130 °C. Otrzymaną sól bezwodną (73 g) praży się przez 2—3 godz w dużym tyglu porcelanowym w temp. 550—600 °C, co pewien czas mieszając. Praży się tak długo, aż próbka soli rozpuszczona w wodzie daje z $AgNO_3$ biały osad (a nie żółtawy). Otrzymuje się bezw. $Na_4P_2O_7$ (cz. d. a.).

W celu otrzymania hydratu sól tę rozpuszcza się w 320 ml wody o temp. 70—75 °C, roztwór odparowuje w tej temperaturze do utworzenia się warstewki kryształów i powoli chłodzi do temp. 20 °C. Kryształy odsącza się, przemywa 50 ml wody i suszy na papierze pergaminowym, po czym przenosi do słoja z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 100 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 85%.

[1]) Gmelin, Nr systematyczny **21** (Na), str. 913 (wg Poggiale).
[2]) D'Ans i Lax, str. 795.
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 395.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 6 g preparatu w 100 ml wody i miareczkuje 1 n HCl do pH 3,8 używając błękitu bromofenolowego jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,2230 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$.

2. Roztwór. Jak w przypadku $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (str. 681).

3. Chlorki. Jak w przypadku $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (str. 712).

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2,5 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 3 ml 5 n HCl, gotuje przez 5 min, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml, dodaje 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 8 g preparatu w 30 ml wody i 10 ml 5 n HCl, gotuje przez 5 min, chłodzi, rozcieńcza do 40 ml, pozostawia 20 ml do następnej próby, a do reszty dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$, miesza i postępuje dalej jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

6. *Metale ciężkie.* Do 20 ml roztworu z poprzedniej próby dodaje się 20 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH, przepuszcza H_2S i postępuje dalej jak w przypadku badania $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

7. *Straty prażenia.* Praży się 2 g preparatu. Strata masy powinna wynieść nie mniej niż 0,80 g i nie więcej niż 0,82 g.

Sodowy pirosiarczan

$Na_2S_2O_7$

(Dwusiarczan sodowy)

Natrium pyrosulfuricum — Пиросернокислый натрий, пиросульфат натрия — Sodium pyrosulphate (sulfate) — Natriumpyrosulfat

C. cz. 222,10

Własności

Białe, przeświecające kryształy, łatwo wiążące wodę i przechodzące w $NaHSO_4$. Gęstość 2,658 (25 °C), tt. 400,9 °C. W temp. 460 °C zaczynają się rozkładać z wydzieleniem SO_3. Łatwo rozpuszczalne w wodzie, z którą tworzą $NaHSO_4$.

Wymagania techniczne wg ВТУ МХП 2871-51 [1]

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $Na_2S_2O_7$ min., %	95	92,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,02
2) kwas krzemowy i substancje niestrącalne NH_4OH	0,01	0,025
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,001
4) fosforany (PO_4)	0,0005	0,001
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,0005
6) żelazo (Fe)	0,0008	0,001
7) wapń i magnez ($CaO + Mg_2P_2O_7$)	0,005	0,01
8) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 393.

Otrzymywanie [1]

100 g $NaHSO_4 \cdot H_2O$ ogrzewa się w porcelanowej parownicy do temp. 200—250 °C. Stopiona sól wrze tracąc wodę. Po upływie 30 min podwyższa się temp. do 320 °C. Początkowo wydzielają się duże pęcherze, potem coraz mniejsze i w końcu pojawia się biały dym SO_3 wskazujący na koniec reakcji.

Stopioną sól wylewa się do porcelanowego moździerza, w którym kruszy się ją po ochłodzeniu. Ciepłą sól przenosi się do słoja i szczelnie zamyka. Otrzymuje się ok. 80 g preparatu.

Sodowy pirosiarczyn

$Na_2S_2O_5$

(Dwusiarczyn sodowy)

Natrium bisulfurosum — Пиросернистокислый (albo кислый сернистокислый) натрий, бисульфит albo пиросульфит натрия — Sodium bisulphite albo metabisulphite — Natrium-pyrosulfit, Natriumdisulfit, Natriummetabisulfit

C. cz. 190,10

Własności

Biały proszek, wydzielający SO_2 i przechodzący w Na_2SO_4. Gęstość 1,48. Rozpuszcza się w wodzie [2] (dobrze) i w alkoholu (słabo). Roztwory wodne [3] mają odczyn kwaśny, utleniają się na powietrzu i obok $NaHSO_3$ zawierają $NaHSO_4$, Na_2SO_4 i $Na_2S_2O_3$ oraz nieco S. Roztwór nasycony zawiera

w temp.,°C	0,0	15,0	31,4	40,2	59,0	71,4	85,0	97,2
$Na_2S_2O_5$, %	37,47	39,20	40,79	41,60	44,27	45,62	47,89	49,06

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-55/MPCh/05-307		BTU ИРЕА [4]	Merck	Baker
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	zur Anal.	Proszek An. reag.
Zawartość $Na_2S_2O_5$ min., %	95,0	90,0	90		97,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,01	0,005	0,005
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,01	0,005	0,050
3) metale ciężkie (Pb)	0,004	0,008	0,002	0,004	0,001
4) żelazo (Fe)	0,0005	0,002	0,001	0,0005	0,002
5) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0002	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001

Produkty handlowe zwykle zawierają także Na_2SO_3, Na_2SO_4 i $Na_2S_2O_3$. W handlu znajdują się także roztwory $NaHSO_3$.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 393.

[2]) Gęstość (d^{15}) roztworów $NaHSO_3$, p. Poradnik, str. 139.

[3]) Wg Foerstera, Broscha i Norberg-Schulza (*Z. physik. Chem.* **110**, 435 (1924)) w stanie stałym istnieje tylko $Na_2S_2O_5$, a w roztworze $NaHSO_3$ (kwaśny siarczyn lub wodorosiarczyn sodowy).

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 397.

Sodowy pirosiarczyn

Otrzymywanie

1) Przez roztwór[1] 80 g $NaHCO_3$ (cz.) w 400—600 ml wody przepuszcza się strumień SO_2, przemytego uprzednio wodą, dopóty, dopóki nie ustanie wydzielanie się CO_2 w wyniku reakcji

$$NaHCO_3 + SO_2 = NaHSO_3 + CO_2$$

Otrzymany roztwór przechowuje się w szczelnie zamkniętej butelce. W celu otrzymania $Na_2S_2O_5$ do roztworu dodaje się taką samą objętość alkoholu i wydzielony osad odsącza. Uzyskuje się preparat cz. d. a. z wydajnością 80—90%.

2) 125 g NaOH rozpuszcza się[2] w 500 ml przegotowanej wody w stożkowej kolbie. Przez roztwór przepuszcza się H_2 w celu usunięcia powietrza, a następnie drugą rurką wprowadza SO_2, aż utworzony początkowo Na_2SO_3 rozpuści się. Kryształy $Na_2S_2O_5$ wydzielają się bardzo powoli i stale trzeba wstrząsać kolbą. Kryształy odsącza się w eksykatorze próżniowym w atmosferze H_2 (rys. 25, str. 757) po ostygnięciu roztworu.

(Uwaga. Stosuje się tu taką samą kolbę, jak do otrzymywania Na_2SO_3, str. 756 metoda 1).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $Na_2S_2O_5$. W małym naczyniu wagowym odważa się 0,2 g preparatu. Naczynko z substancją wkłada się do kolby zawierającej 50 ml wody i 50 ml 0,1 n J_2, dodaje 5 ml 25-proc. HCl, kolbę zamyka i gdy substancja rozpuści się, miareczkuje nadmiar J_2 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $J_2 = 0{,}0047525$ g $Na_2S_2O_5$.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1 mg.

3. Chlorki. 1 g preparatu i 0,5 g KOH rozpuszcza się w 10 ml wody, ostrożnie dodaje 10 ml 30-proc. H_2O_2 i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 22 ml wody, dodaje 3 ml 9-proc. HNO_3, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano $5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

4. Metale ciężkie. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 7 ml HCl (1,19), odparowuje do sucha, ogrzewa przez 15 min na łaźni piaskowej, osad rozpuszcza w 15 ml wody i 0,5 ml 25-proc. HCl, zobojętnia, sączy (jeśli potrzeba), dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 20 ml i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

5. Żelazo. 2 g preparatu odparowuje się z 14 ml HCl (1,19) do sucha i przez 15 min ogrzewa na łaźni piaskowej, rozpuszcza w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 14 ml wody i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

6. Arsen. 20 g preparatu wsypuje się małymi porcjami do 50 ml HNO_3 (1,30), wlewa 5 ml H_2SO_4 (1,84), odparowuje na łaźni wodnej (dopóty, dopóki jest to możliwe), chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i powoli wlewa do aparatu Marsha, w którym wydziela się już H_2 przez działanie 20-proc. H_2SO_4 na 20 g Zn (bez As). Po godzinie nalot As w rurce redukcyjnej powinien być mniejszy niż w próbie, w której do roztworu otrzymanego tak samo, lecz bez preparatu, dodano $1 \cdot 10^{-5}$ g As.

---

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 398.
[2]) H. F. Johnstone, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 164.

Sodowy podchloryn

NaClO NaClO · $5H_2O$

Natrium hypochlorosum — Хлорноватистокислый натрий, гипохлорит натрия — Sodium hypochlorite — Natriumhypochlorit

C. cz. 74,442 C. cz. 164,52

Własności

NaClO · $5H_2O$ — bezbarwne kryształy topiące się w temp. 24,5 °C. Stop łatwo się rozkłada. Kryształy rozkładają się pod wpływem CO_2 z powietrza. Przez odwadnianie tych kryształów w próżni nad H_2SO_4 w możliwie niskiej temperaturze dochodzi się do prawie bezw. NaClO, który jednak łatwo rozkłada się *z wybuchem.*

W 100 g wody rozpuszcza się 29,3 g NaClO · $5H_2O$ w temp. 0 °C. Roztwory powoli rozkładają się z wydzieleniem O_2 (i dlatego są silnymi utleniaczami), a szybko na świetle. Po ogrzaniu ulegają dysproporcjacji na NaCl i $NaClO_3$. Roztwory wodne NaClO noszą nazwę „eau de Labarraque" lub „eau de Javelle".

Otrzymywanie

1) Do roztworu 50 g NaOH w 50 ml wody [1], chłodzonego lodem i znajdującego się w butelce z brunatnego szkła o szerokiej szyi, wprowadza się Cl_2 rurką stożkowato rozszerzoną u dołu. Mieszaninę, która szybko gęstnieje, często wstrząsa się. Po ok. 3 godz przyrost masy wynosi ok. 35 g, co odpowiada ok. 80% ilości Cl_2 potrzebnej do nasycenia mieszaniny. Wydzielony NaCl odsącza się, używając sączka szklanego chłodzonego mieszaniną soli i lodu. Przesącz umieszcza się w kąpieli o temp. —40 °C, w której całkowicie krzepnie. Po powolnym wzroście temp. do —5 °C odsącza się kryształy NaClO · $5H_2O$ przez szklany sączek chłodzony mieszaniną soli i lodu.

2) 100 g wapna chlorowanego, o zawartości 35—36% aktywnego Cl, miesza [2] się przez 15 min z 170 ml wody, po czym dodaje się, stale mieszając, roztwór 70 g $NaCO_3$ (techn.) w 170 ml wody. Masa początkowo gęstnieje, później rzednie. Wówczas odsącza się $CaCO_3$ przez płótno i uzyskuje 320 ml roztworu zawierającego 71—100 g aktywnego Cl w 1 l.

3) Czysty roztwór można otrzymać rozpuszczając NaClO · $5H_2O$ w wodzie lub nasycając chlorem roztwór NaOH, chłodzony mieszaniną soli i lodu.

Badanie czystości roztworów NaClO [2]

1. Zawartość aktywnego Cl. 10 ml badanego roztworu rozcieńcza się do 500 ml. Do 25 ml tego roztworu dodaje się 50 ml 0,1 n HCl i 2 g KJ, po czym wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Zawartość aktywnego Cl w 1 ml badanego roztworu = 0,007091. V g, gdzie V = objętość zużytego do miareczkowania 0,1 n $Na_2S_2O_3$.

2. Wolna zasada. Do roztworu po oznaczeniu aktywnego Cl dodaje się 2-3 krople oranżu metylowego i miareczkuje nadmiar HCl 0,1 n NaOH. Zawartość NaOH w 100 ml badanego roztworu = 40 — 0,8 ($V_1 + V_2$) g, gdzie V_1 = objętość zużytego do miareczkowania 0,1 n $Na_2S_2O_3$, V_2 = objętość zużytego 0,1 n NaOH.

[1] M. Schmeisser, p. Brauer, t. 1, str. 282.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 421.

Sodowy podfosforyn

$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$

Natrium hypophosphorosum — Фосфорноватистокислый натрий, гипофосфит натрия — Sodium hypophosphite — Natrium-hypophosphit

C. cz. 105,99

Własności

Biały proszek lub bezbarwne kryształy, rozpływające się na wilgotnym powietrzu. Silniej ogrzane rozkładają się wg równania

$$5\,NaH_2PO_2 = 2\,PH_3 + 2\,H_2 + Na_4P_2O_7 + NaPO_3$$

przy czym następuje samozapalenie się wydzielającego się PH_3. Silny reduktor. *Eksploduje* w mieszaninie z chloranami lub innymi utleniaczami. Redukuje sole wielu metali: Au, Ag, Hg, Cu, Pt, Ni itd. do wolnego metalu. Aktywny Pd lub Ni przyspieszają rozkład roztworów NaH_2PO_2 wg równania

$$NaH_2PO_2 + H_2O = NaH_2PO_3 + H_2$$

Sól ta rozpuszcza się dobrze w wodzie (1 cz. w 1 cz. zimnej, a w 0,15 cz. gorącej wody), dobrze rozpuszcza się w glicerynie i alkoholu, zwłaszcza wrzącym, słabo w bezw. alkoholu. Rozpuszcza się także w glikolach (etylowym i propylowym).

Wymagania techniczne

	GOST 200-41		Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	98,0	95,0		99
Odczyn 5-proc. roztworu	wg przep.[1]			
Przydatność do oznaczenia As	wg przep.[2]			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,010	0,010
2) chlorki (Cl)				0,010
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,1	0,020	0,010
4) fosforyny ($Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$)	0,5	1,5		
5) metale ciężkie (Pb)			0,0005	0,0005
6) żelazo (Fe)			0,001	0,005
7) wapń (Ca)	0,02	0,1		0,05
8) arsen (As)			0,0001	0,0005

Otrzymywanie [3]

1) Do zawiesiny $Ca(H_2PO_2)_2$ w wodzie (1 : 1) dodaje się $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ do odczynu słabo zasadowego wobec fenoloftaleiny. Sączy się, osad przemywa wodą i przesącz razem z wodami z przemywania odparowuje w temp. 85—90 °C

[1] 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody wolnej od CO_2 i dodaje 1 kroplę roztworu fenoloftaleiny. Jeśli pojawi się różowe zabarwienie, powinno ono zniknąć po dodaniu 1 ml 0,1 n HCl.

[2] Do jednej z 3 jednakowych probówek o średnicy 15—20 mm dodaje się 1 g preparatu, do drugiej 1 g preparatu i 0,005 mg As, a do wszystkich po 3 ml wody i 3 ml HCl (1,19), ogrzewa je przez 10 min w zlewce z wrzącą wodą, po czym pozostawia na 50 min w temp. pokojowej. Zabarwienie cieczy w pierwszej probówce (obserwowane z góry na białym tle) nie powinno się różnić od zabarwienia w trzeciej, a w drugiej powinno być wyraźnie brunatnawe.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 412.

do gęstości 1,43—1,45, po czym chłodzi do temp. 18 °C. Kryształy odsącza się, a ług pokrystaliczny odparowuje i poddaje krystalizacji.

2) Jeśli nie ma gotowego $Ca(H_2PO_2)_2$ postępuje się w następujący sposób. Pod dobrym wyciągiem ustawia się aparaturę złożoną z kolby z trzema szyjami (ze szkła molibdenowego) o poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło uszczelnione rtęcią, rurkę doprowadzającą CO_2 i w chłodnicę zwrotną, którą łączy się z 2 płuczkami. Pierwsza z nich jest pusta, a druga zawiera 300 ml 10-proc. $CuSO_4$ do pochłaniania PH_3. Do kolby dodaje się 320 ml wody, wapno gaszone świeżo przyrządzone z 80 g CaO przesianego przez sito o 100 otworach na cm^2, 20 g białego fosforu w kawałkach i 25 ml $C_2H_4Cl_2$ (w celu usunięcia powietrza z kolby). Kolbę z zamkniętą rurką doprowadzającą ogrzewa się na łaźni wodnej i gdy temp. osiągnie 40—50 °C, włącza się mieszadło. Temperaturę powoli podwyższa się do momentu, gdy w chłodnicy zacznie skraplać się $C_2H_4Cl_2$ (dwuchloroetan). Ogrzewa się dalej przez 5—6 godz, regulując ogrzewanie tak, aby ciekły $C_2H_4Cl_2$ nie zapełnił kulek chłodnicy zwrotnej. Ze względu na wydzielający się PH_3 w wyniku reakcji $3\,Ca(OH)_2 + 8\,P + 6\,H_2O = 3\,Ca(H_2PO_2)_2 + 2\,PH_3$ wszelka przerwa w pracy jest *niebezpieczna*.

Kolbę chłodzi się i wpuszcza CO_2 w celu strącenia nadmiaru $Ca(OH)_2$ dopóty, dopóki pH nie wyniesie 7,5—8,0 (próbka roztworu nie barwi się na różowo po dodaniu fenoloftaleiny). Sączy się pod wyciągiem i osad przemywa kilkakrotnie wodą (Uwaga: osad może zawierać jeszcze resztki *fosforu!*). Wody z przemywania odparowuje się do połowy objętości i dołącza do zasadniczego przesączu, po czym małymi porcjami dodaje się 20-proc. roztwór Na_2CO_3 (70—80 ml) do odczynu słabo zasadowego. Osad $CaCO_3$ odsącza się, przemywa 20 ml wody, przesącz (ok. 800 ml) odparowuje do objętości 120—130 ml, sączy przez fałdowany sączek, znowu odparowuje do otrzymania papki i odsącza wydzielone kryształy. Suszy się je w temp. 80—95 °C w suszarce, aż otrzyma się biały proszek nie przylepiający się do łyżeczki przy rozcieraniu. Uzyskuje się ok. 25 g preparatu cz. z wydajnością 55%. Zawiera on ok. 96% $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$. Resztę stanowi $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ i inne sole.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość głównego składnika. 0,3 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza dokładnie do 200 ml. 50 ml przenosi się do kolby miarowej (500 ml), dodaje 50 ml 0,1 n Br_2, 120 ml wody, potem szybko 20 ml 10-proc. H_2SO_4 i kolbę zaraz zamyka. Wstrząsa się i pozostawia na 3 godz. Szybko wlewa się roztwór 2 g KJ w 10 ml wody i wydzielony jod, odpowiadający nadmiarowi bromu, miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ używając skrobi przy końcu miareczkowania. 1 ml 0,1 n Br_2 = = 0,002650 g $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody i ogrzewa przez 1 godz na łaźni wodnej. Sączy się (przesącz zachowuje się), osad przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 5 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 10 ml HNO_3 i ogrzewa łagodnie w celu usunięcia tlenków azotu. Po upływie 2 godz sączy się osad AgCl, dobrze przemywa wodą i suszy w temp. 120 °C. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

4. Siarczany. Do przesączu z próby 2 dodaje się 1 ml HCl, ogrzewa do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na noc. Ewentualny osad odsącza się, przemywa gorącą wodą i praży. Osadu może być najwyżej 2,5 mg.

5. Arsen. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml HNO_3 i odparowuje do sucha. Ponownie odparowuje się do sucha po dodaniu 5 ml HNO_3 i 10 ml wody. Osad rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml H_2SO_4 i od-

parowuje do pojawienia się gęstych dymów H_2SO_4. Ostrożnie dodaje się 10 ml wody i bada (str. 244) na obecność As. Wynik badania powinien odpowiadać najwyżej $5 \cdot 10^{-6}$ g As.

6. Wapń. 1 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, ogrzewa do temp. 50 °C, dodaje 1 ml NH_4OH i 2 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$. Zmętnienie, pojawiające się w ciągu 10 min, nie może być większe niż w próbie kontrolnej zawierającej 0,5 mg Ca^{2+}.

7. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,01 mg Pb^{2+}, rozcieńcza do 30 ml i dodaje 1 ml 1 n HCl (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1 ml 1 n HCl (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B powinien być ciemniejszy od roztworu A.

8. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 5 ml HNO_3 i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 2 ml HCl i 15 ml wody, dodaje ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego (str. 45) roztworu KSCN, postępując dalej jak w przypadku badania mrówczanu sodowego (str. 725).

Sodowy selenian

$Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ Na_2SeO_4

Natrium selenicum — Селеновокислый натрий, селенат натрия — Sodium selenate — Natriumselenat

C. cz. 369,09 C. cz. 188,94

Własności

$Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ — bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,61, bardzo łatwo rozp. w wodzie, łatwo wietrzejące na powietrzu.

Na_2SeO_4 — białe kryształy o gęstości 3,213 (17,4 °C), nie zmieniające się na powietrzu.

Wymagania techniczne wg B. D. H. dla gatunku „AnalaR"

Zawartość $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ min., %	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) wolny kwas	0,1 ml N/1%
2) wolna zasada	0,1 ml N/1%
3) chlorki (Cl)	0,0005
4) siarczany (CO_4)	0,05
5) azotany (NO_3)	0,004
6) seleniny (SeO_3)	0,13
7) amon (NH_4)	0,0015

Otrzymywanie [1]

125 g Na_2CO_3 (cz. d. a.) zobojętnia się ok. 210 g 85—90-proc. H_2SeO_4. Roztwór sączy się i odparowuje do pojawienia się znacznej ilości osadu soli. Gdyby przy tym roztwór zabarwił się słabo na czerwono lub brunatno wskutek utworzenia się koloidalnego Se, ponownie rozcieńcza się wodą, zagotowuje, sączy po 1—2 godz i znowu odparowuje. Wydzielone kryształy Na_2SeO_4 należy odsączać na gorąco (temp. roztworu nie może opaść poniżej 45 °C) i suszyć wyciskając bibułą. Otrzymuje się preparat cz. d. a.

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 391.

Można zatężony roztwór oziębić mieszaniną soli i lodu i odsączyć na zimno wydzielone kryształy. Uzyskuje się wtedy $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$.

Badanie czystości $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 60 ml wody, dodaje 15 ml stęż. HCl i 5 ml 50-proc. roztworu hydratu (wodzianu) hydrazyny, gotuje i pozostawia przez noc na wrzącej łaźni wodnej. Osad selenu sączy się przez sączek szklany lub tygiel Goocha, przemywa gorącą wodą dopóty, dopóki nie usunie się chlorków, a potem małą ilością alkoholu. Suszy w temp. 105 °C i waży. Wprowadza się poprawkę na zawartość Se w seleninach (p. próba 7).

Masa Se · 4,674 = masa $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 25 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl do pH 7,0. Potrzeba najwyżej 0,5 ml 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl.

4. Chlorki. Jak w przypadku badania $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (str. 712).

5. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 100 ml wody i dodaje 30 ml 5 n HCl i 5 g octanu amonowego; ogrzewa się prawie do wrzenia, a następnie dodaje 10 ml 50-proc. wodnego roztworu hydratu hydrazyny. Gotuje się dopóty, dopóki nie otrzyma się Se w postaci czarnego granulowanego proszku, sączy, przemywa i rozcieńcza przesącz wodą do 250 ml; do 50 ml dodaje się 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i odstawia na 1 godz. Zmętnienie nie może być większe od powstającego po dodaniu 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ do 50 ml roztworu zawierającego 0,1 mg SO_4^{2-} i te same ilości odczynników.

6. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody. Ogrzewa się i dodaje 10 ml 0,5 m $BaCl_2$. Sączy się i do 10 ml przesączu dodaje się 1 ml roztworu indyga (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie może zniknąć całkowicie.

7. Seleniny. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 100 ml wody i 50 ml 5 n H_2SO_4, dodaje 5 g bezw. Na_2HPO_4, a następnie 25 ml 0,01 n $KMnO_4$; odstawia się na 30 min, a potem dodaje 25 ml 0,01 n $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ i miareczkuje 0,01 n $KMnO_4$. Wykonuje się ślepą próbę i odlicza objętość 0,01 n $KMnO_4$ zużytego do tej próby od ilości zużytej do próby właściwej. Różnica nie powinna przekraczać 1,0 ml 0,01 n $KMnO_4$ (co odpowiada 0,4 mg Se).

8. Amon. Rozpuszcza się 0,7 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się po dodaniu 2 ml odczynnika Nesslera do 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+.

Sodowy selenin

$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ Na_2SeO_3

Natrium selenosum — Селенистокислый натрий, селенит натрия — Sodium selenite — Natriumselenit

C. cz. 263,01 C. cz. 172,94

Własności

$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ — białe, igiełkowate lub pryzmatyczne kryształy, wietrzejące powierzchniowo na suchym powietrzu. Ogrzane do temp. 40 °C tracą wodę krystalizacyjną i powstaje sól bezwodna.

Sodowy selenin

Na_2SeO_3 — biała, krystaliczna substancja, nie zmieniająca się na powietrzu.

W obecności reduktorów wydziela się Se. Substancja *trująca*. W wodzie dobrze rozpuszczalna (w 100 g wody rozpuszcza się ok. 68 g $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ w temp. 20 °C). Nie rozpuszcza się w alkoholu.

Wymagania techniczne dla Na_2SeO_3

	ZN-59/MPCh/N-864		B.D.H.	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	
Zawartość Na_2SeO_3 min., %	99,0	98,0	99	97
pH 2-proc. roztworu			10—11	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		wg przep.
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01		0,01
3) siarczany i seleniany (SO_4)	0,005	0,02		brak reakcji
4) azotany (NO_3)	0,02	0,05		0,01
5) węglany (CO_3)				0,3
6) żelazo (Fe)	0,005	0,01		

Otrzymywanie [1]

Do stęż. roztworu H_2SeO_3 dodaje się dokładnie odpowiadającą mu ilość ługu sodowego (cz. d. a.; bez węglanów). Roztwór stęża się w temp. pokojowej trzymając go w próżni nad $CaCl_2$. Przez pocieranie ścian pręcikiem szklanym wywołuje się krystalizację (łatwo tworzą się roztwory przesycone). Kryształy odsącza się na szklanym sączku i osusza na talerzach glinianych w eksykatorze bez środka osuszającego. Otrzymuje się $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ (cz. d. a.). Przez ogrzanie do temp. 40 °C otrzymuje się sól bezwodną.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Na_2SeO_3. 0,5 g preparatu suszy się w temp. 105 °C do stałego ciężaru, odważa 0,2 g i rozpuszcza w 50 ml wody. Dodaje się 3 g KJ, potem 5 ml HCl i zamyka kolbę. Po 10 min rozcieńcza się wodą do 50 ml i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n $Na_2S_2O_3$, używając skrobi jako wskaźnika, dopóty, dopóki barwa nie będzie się więcej osłabiać; następnie miareczkuje się 0,1 n jodem do pojawienia się niebieskiego zabarwienia. Objętość $Na_2S_2O_3$ pomniejszona o objętość jodu odpowiada zawartości seleninu sodowego. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 \approx 0{,}004324$ g Na_2SeO_3.

2. Rozpuszczalność. 1 g preparatu powinien rozpuszczać się w 10 ml wody całkowicie, dając klarowny lub prawie klarowny roztwór.

3. Węglany. Do 0,5 g preparatu dodaje się 1 ml wody i 2 ml 10-proc. HCl. Gaz nie powinien się wydzielać.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 40 ml wody, dodaje 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,05 mg Cl^-.

5. Azotany. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml wody i dodaje 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

6. Seleniany i siarczany. 0,2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody, dodaje 1 ml 1 n HCl i 1 ml 12-proc. $BaCl_2$. W ciągu 5 min nie powinno być zmętnienia.

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 390.

Sodowy siarczan

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ Na_2SO_4

(Sól glauberska [1])

Natrium sulfuricum — Сернокислый натрий, сульфат натрия, глауберова соль — Sodium sulphate (sulfate), Glauber's salt — Natriumsulfat, Glaubersalz

C. cz. 322,19 C. cz. 142,04

Własności

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — duże, bezbarwne, jednoskośne kryształy, o gęstości 1,46 i tt. 32,4 °C (sól topi się w swojej wodzie krystalizacyjnej i wydziela Na_2SO_4). Na powietrzu sól ta wietrzeje.

Na_2SO_4 — rombowe kryształy przechodzące w heksagonalne w temp. ok. 240 °C, o gęstości 2,70 i tt. ok. 885 °C.

Rozpuszczalne [2] w wodzie, nierozp. w alkoholu.

Wymagania techniczne dla Na_2SO_4

	PN-/C-80264[3]			Projekt nowelizacji PN		B. D. H.	Merck
Gatunek	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zurAnal.
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,02	0,01	0,02		0,01
2) wolna zasada (NaOH)	wg przep.[4]			0,008	—	0,1 ml N/1 %	0,008
3) wolny kwas (H_2SO_4)				0,01	—		0,01
4) chlorki (Cl)	0,001	0,003	0,005	0,0006	0,005	0,001	0,0006
5) fosforany (PO_4)				0,002	—		0,002
6) azotany (NO_3)	0,002	0,002	0,006	0,001	0,006	0,001	0,001
7) amon (NH_4)	0,002	0,002	0,006	0,0005	0,006	0,001	0,0005
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,004	0,0005	0,004	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,0002	0,0008	0,0015	0,0005	0,0015	0,0005	0,001
10) wapń (Ca)	0,02	0,04	0,1	0,008	0,02		0,008
11) magnez (Mg)				0,004	0,01		0,004
12) substancje strącalne NH_4OH							
13) arsen (As)	0,0002	0,0005	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0005	0,0001	0,0001
14) potas (K)						0,01	
15) substancje redukujące (O)				0,002	—	0,002	
16) substancje utleniające						brak reakcji	
17) straty po prażeniu	0,2	0,2	0,5	0,2	0,5	0,5	0,5

[1] Nazwa odnosi się do wodzianu $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.
[2] Poradnik str. 194; gęstość roztworów wodnych, str. 140.
[3] Identyczne są wymagania wg GOST 4166-48.
[4] P. odnośnik [2] na str. 750.

Wymagania techniczne dla $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$

Gatunek	PN-59/C-80265		GOST 4171-48			B. D. H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Straty suszenia w temp. 105°C, %	51,0—57,0					55,5—56,5[1]	
Zawartość głównego składnika w substancji wysuszonej min., %	99,0	99,0					
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,005
2) wolna zasada (NaOH)	0,004	0,01	wg przep.[2]			0,05 ml N/1 %	0,004
3) wolny kwas (H_2SO_4)	0,005	0,01				0,05 ml N/1 %	0,005
4) chlorki (Cl)	0,0003	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,0003
5) fosforany (PO_4)	0,001	—					0,001
6) azotany (NO_3)			0,001	0,001	0,003	0,001	0,0005
7) amon (NH_4)			0,001	0,001	0,003	0,0005	0,00025
8) azot ogólny (N)	0,0005	0,003					
9) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0004	0,0005
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0001	0,0004	0,0008	0,0002	0,0005
11) wapń (Ca)							0,004
12) magnez (Mg)	0,01	0,05	0,01	0,02	0,05		0,002
13) substancje strącalne NH_4OH							
14) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,0001	0,0003	0,0003	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$
15) potas (K)						0,005	
16) substancje utleniające						brak reakcji	
17) substancje redukujące (O)						0,0008	

Otrzymywanie

Do 20-proc. roztworu H_2SO_4 (cz. d. a.) dodaje się małymi porcjami Na_2CO_3 (cz.), aż ustanie wydzielanie się CO_2 i roztwór będzie miał słabo zasadowy odczyn. Ogrzewa się do wrzenia, sączy, przesącz odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi (poniżej temp. 32,4 °C). Wydzielają się kryształy $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (cz. d. a.).

Bezw. Na_2SO_4 otrzymuje się przez odwadnianie hydratu w temp. do 100 °C, aż przemieni się w pulchny proszek.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

a) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

1. Roztwór. Rozpuszcza się 50 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

2. Wolny kwas lub wolna zasada. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl do pH 7,0. Potrzeba najwyżej 0,5 ml 0,02 n NaOH lub HCl.

[1] Po wyprażeniu.

[2] 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody. Po dodaniu 1—2 kropli 0,1-proc. oranżu metylowego barwa wskaźnika nie powinna się zmienić, przechodzi ona w różową po dodaniu 1 kropli 0,1 n kwasu.

3. Chlorki. 2 g prepartu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Azotany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (p. str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno znikać całkowicie.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 2 ml 2 n HCl, kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza, postępując dalej jak z $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (str. 681).

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 45 ml wody dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S, postępując dalej jak z $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

7. Potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

8. Amon. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się po dodaniu 2 ml odczynnika Nesslera do 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+.

9. Substancje utleniające i redukujące. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody i dodaje bezbarwną mieszaninę złożoną z 1 ml 1 m KJ, 1 ml roztworu skrobi i 0,5 ml 5 n HCl. Nie powinno być niebieskiego zabarwienia, lecz powinno pojawić się po dodaniu 0,05 ml 0,1 n J_2.

10. Arsen. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 10 ml stęż. HCl (zawierającego 3,3 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 1 l) i oznacza As (p. badanie Zn). Plama może odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

11. Straty przez prażenie. Suszy się 2 g preparatu (dokładnie zważonego) przez godzinę w temp. 110 °C, słabo praży i waży. Ubytek masy może zawierać się w granicach 1,11 do 1,13 g.

b) Na_2SO_4 (bezw.)

1. Roztwór. Jak w przypadku $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

2. Azotany, potas, arsen. Bada się tak samo jak sól uwodnioną.

3. Wolny kwas lub zasada. Bierze się 5 g preparatu i postępuje jak z solą uwodnioną z tym, że potrzeba najwyżej 0,25 ml 0,02 n NaOH lub HCl.

4. Chlorki, amon. Bada się jak sól uwodnioną biorąc po 1 g preparatu.

5. Żelazo, metale ciężkie. Bada się jak sól uwodnioną biorąc po 2 g preparatu.

6. Substancje utleniające i redukujące. Do badania bierze się 2 g preparatu i postępuje jak z solą uwodnioną.

7. Straty przez prażenie. Praży się 5 g preparatu. Ubytek masy nie może przekraczać 25 mg.

Sodowy siarczan kwaśny

$NaHSO_4 \cdot H_2O$ $NaHSO_4$

(Wodorosiarczan sodowy)

Natrium bisulfuricum — Кислый сернокислый натрий, бисульфат натрия — Sodium bisulphate (bisulfate), sodium hydrogen sulphate — Natriumbisulfat, Natriumhydrogensulfat

C. cz. 138,07 C. cz. 120,06

Własności

$NaHSO_4 \cdot H_2O$ — bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 2,103 (13,5 °C). Temp. przejścia w sól bezwodną wynosi 58,54 °C (tt.).

Sodowy siarczan kwaśny

$NaHSO_4$ — trójskośne kryształy o gęstości 2,435 (13 °C) i tt. 185,7 °C. Silniej ogrzane przechodzą w $Na_2S_2O_7$.

Sól ta rozpuszcza się dobrze w wodzie [1]. Alkohol (etylowy i inne) reaguje z częścią H_2SO_4 zawartego w suchym $NaHSO_4$, tak że reszta soli zawiera tylko 18,7% H_2SO_4, co odpowiada związkowi $Na_3H(SO_4)_2$. Po kilkakrotnym działaniu alkoholem można w końcu otrzymać Na_2SO_4. Roztwór 0,1 m ma pH 1,4.

Wymagania techniczne dla $NaHSO_4 \cdot H_2O$

Gatunek	ZN-63/MPCh/N-978		GOST 6053-51		Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0—103	98—104	98,5—100	98,5—100	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,02	
2) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001
3) azotany (NO_3)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0005
4) fosforany (PO_4)	0,001	0,002	0,00025	0,0005	0,0005
5) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,0005	0,0005	0,0005
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0006	0,0005
7) wapń (Ca)	0,005	0,01	0,0025	0,005	0,001
8) magnez (Mg)			0,0004	0,0012	0,0008
9) substancje strącalne NH_4OH			0,01	0,02	0,0025
10) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$
11) amon (NH_4)					0,001

Wymagania techniczne dla $NaHSO_4$ (bezw.)

Gatunek	TWT/FOCh/Odcz/70/58		B.D.H.
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość $NaHSO_4$ min., %	95,5—102,8	95,5—102,8	99,0—102
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	
2) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,0005
3) azotany (NO_3)	0,001	0,002	0,002
4) fosforany (PO_4)	0,001	0,002	0,001
5) krzemiany (SiO_2)			0,005
6) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,002
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,001
8) wapń i magnez ($CaO+Mg_2P_2O_7$)	0,005	0,01	0,005
9) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0001[2]

Otrzymywanie [3]

1) 90 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się w 160 g 19-proc. H_2SO_4 (cz. d. a.), roztwór odparowuje na łaźni wodnej i chłodzi. Kryształy $NaHSO_4 \cdot H_2O$ odsącza się i przechowuje w szczelnie zamkniętych naczyniach. Uzyskuje się preparat cz. d. a.

[1] Gęstość (d^{20}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 140.
[2] Oprócz tego 0,005% glinu (Al), do 0,02% K i do 0,001% NH_4.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 404.

2) W celu otrzymania bezw. $NaHSO_4$ ogrzewa się mieszaninę 71 g Na_2SO_3 (cz.) i 49 g H_2SO_4 (1,84; cz.) dopóty, dopóki nie otrzyma się przezroczystej cieczy. Wylewa się ją do porcelanowej parownicy chłodzonej wodą. Po skrzepnięciu masę kruszy się i przenosi do słoja.

Badanie czystości bezw. $NaHSO_4$ (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $NaHSO_4$. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH używając czerwieni metylowej jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH = = 0,1201 g $NaHSO_4$.

2. Roztwór, chlorki. Jak w przypadku $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

3. Azotany. Jak w przypadku $KHSO_4$ (str. 606).

4. Fosforany. 2 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. 20 ml bada się dalej jak na str. 613 (K_2CO_3), a reszta służy do próby 5.

5. Krzemiany. P. badanie K_2CO_3 (str. 613).

6. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml wody, dodaje 1,5 ml 5 n NH_4OH i 2 ml 5 n HCl, potem 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ miesza i postępuje dalej jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (str. 681).

7. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 40 ml wody, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka sekund. Dalej jak w przypadku $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (str. 681).

8. Glin. P. badanie $KHSO_4$ (str. 607).

9. Wapń i magnez. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 90 ml wody, zobojętnia do pH 7,0 roztworem 5 n NaOH (ok. 8 ml) i postępuje dalej jak na str. 614 (K_2CO_3) zaczynając od wyrazów „Dodaje się 0,1 mg Mg^{2+}".

10. Potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

11. Amon, arsen. P. Badanie $KHSO_4$ (str. 607).

Sodowy siarczek

$Na_2S \cdot 9H_2O$

Natrium sulfuratum — Сернистый натрий, сульфид натрия — Sodium sulphide (sulfide) — Natriumsulfid

C. cz. 240,18

Własności

Bezbarwne, przezroczyste, tetragonalne kryształy, higroskopijne, o gęstości 2,471, topią się w temp. ok. 50 °C, ogrzewane tracą wodę krystalizacyjną. Wystawione na działanie światła najpierw żółkną, a następnie stają się brunatnoczarne. Rozpuszczają się w wodzie [1], słabo w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Rozkładają się po dodaniu kwasów, a także pod wpływem CO_2 (tworzy się węglan i H_2S). Roztwory wodne są silnie zasadowe i w zetknięciu z atmosferycznym O_2 powoli przechodzą w roztwory $Na_2S_2O_3$ i NaOH

$$2\,Na_2S + 2\,O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH$$

[1]) Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 140.

Sodowy siarczek

Istnieje cały szereg siarczków sodu z mniejszą liczbą cząsteczek wody oraz sól bezwodna — biała, krystaliczna substancja, o gęstości 1,856 (14 °C) i tt. 1180 °C. Roztwór nasycony [1] na 100 g wody zawiera

w temp., °C	0	20	40	60	80
Na_2S, g	12,4	18,6	29,0	39,1	49,2

Wymagania techniczne dla $Na_2S \cdot 9H_2O$

Gatunek	ZN-54/MPCh/05-274		GOST 2053-43 [2]		B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $Na_2S \cdot 9H_2O$ min., %	97,0	92,0	97	92	95	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,005	0,002	0,005		
2) wielosiarczki					wg przep. [3]	
3) siarczyny i tiosiarczany (SO_2)					0,2	0,05 (S)
4) amon (NH_4)	0,006	0,015	0,002	0,006		0,0025 (N)
5) metale ciężkie (Pb)	wg przep.		nie zawiera [4]			
6) substancje redukujące jod ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)	1,0	3,0	1,0	3,0		

Otrzymywanie

1) 400 g techn. produktu rozpuszcza się [5] pod wyciągiem w 400 ml gorącej wody, sączy przez sączek fałdowany i przesącz chłodzi, silnie przy tym mieszając. Wydzielają się drobne, żółte kryształy, które odsącza się, przenosi do parownicy, dodaje 15 ml wody i 0,2 g $Ba(OH)_2$, ogrzewa, sączy i ponownie chłodzi. Wydzielone kryształy odsącza się i w celu końcowego oczyszczenia rozpuszcza, dodając 5—10 ml wody i ogrzewając, miesza z 2—3 g ZnO, po sklarowaniu się cieczy sączy i przesącz chłodzi, stale mieszając. Jeśli otrzymane kryształy są jeszcze żółtawe, powtarza się przekrystalizowywanie dodając ZnO. Uzyskuje się preparat cz. d. a., który jeśli trzeba, suszy się przez 24 godz w eksykatorze próżniowym nad $CaCl_2$.

2) 250 g NaOH (cz.) rozpuszcza się [5] w 1 l wody, sączy i roztwór dzieli na 2 równe części. Jedną z nich nasyca się H_2S, po czym wlewa się drugą część i szybko sączy przykrywając lejek szkiełkiem zegarkowym. Przesącz odparowuje się w próżni na łaźni wodnej w temp. 50—55 °C do połowy objętości. Wydzielone przy tym kryształy rozpuszcza się dodając nieco wody. Roztwór chłodzi się oziębiając go lodem i mieszając. Dobrze jest zaszczepić roztwór kryształami $Na_2S \cdot 9H_2O$. Wydzieloną sól szybko odsącza się i przemywa 2—3 razy alkoholem porcjami po 25 ml. Uzyskuje się 400—450 g preparatu cz. d. a.

---

[1] D'Ans i Lax, str. 919.
[2] Ze zmianami z 1948 i 1950 r.
[3] 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml i dodaje 2 ml 5 n HCl. Może pojawić się najwyżej lekkie zmętnienie.
[4] 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i porównuje z 50 ml wody. Nie powinno być żadnej różnicy w zabarwieniu.
[5] Kariakin i Angiełow, str. 399.

3) Bezw. Na_2S otrzymuje się z $Na_2S \cdot 9H_2O$ przez odwodnienie [1) 2)]. W tym celu uwodnioną sól przechowuje się przez 14 dni w próżni nad stęż. H_2SO_4, przy czym temp. powinna początkowo wynosić 15 °C, a później 30—35 °C. Wygodniej jest suszyć tę sól w suszarce pistoletowej w obecności P_2O_5 stosując aceton (tw. 56 °C) jako ciecz ogrzewającą. Uzyskuje się preparat zawierający jeszcze ok. 4% wody. W celu usunięcia resztek wody ogrzewa się preparat w szklanej lub porcelanowej rurze do temp. 700 °C w strumieniu suchego H_2. Uzyskuje się preparat o zawartości 99,5—99,8% Na_2S.

4) Bardzo czysty preparat można także otrzymać przez bezpośrednią syntezę z Na i S w ciekłym amoniaku. Synteza jest kłopotliwa ze względów aparaturowych i dlatego podano tylko literaturę [2)].

Badanie czystości $Na_2S \cdot 9H_2O$ (wg E. Mercka)

1. Zawartość $Na_2S \cdot 9H_2O$. 1 g preparatu rozpuszcza się w H_2O i rozcieńcza do 100 ml. 20 ml roztworu wlewa się do 100 ml wody i 20 ml 0,1 n J_2, dodaje 3 ml 25-proc. HCl i nadmiar J_2 odmiareczkowuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ używając skrobi jako wskaźnika. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}012009$ g $Na_2S \cdot 9H_2O$.

2. Azot ogólny. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w kolbie destylacyjnej w 50 ml wody, dodaje 1 g stopu Devardy, 1 g octanu ołowiawego, 20 ml NaOH (1,3; wolny od N) i 80 ml wody, pozostawia na 1 godz, po czym oddestylowuje ok. 75 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4. Destylat rozcieńcza się do 100 ml. Do 50 ml cieczy dodaje się 2 ml NaOH (1,3) i 1 ml odczynnika Nesslera. Żółte zabarwienie nie powinno być słabsze niż w próbie wykonanej tak samo, do której użyto $5{,}6 \cdot 10^{-5}$ g NO_3^- zamiast preparatu.

3. Siarczyny i tiosiarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje roztwór 2 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ w 200 ml wody, silnie wstrząsa, pozostawia na 30 min i sączy. 150 ml przesączu miareczkuje się 0,1 n J_2 w obecności skrobi. Do pojawienia się niebieskiego zabarwienia powinno się zużyć mniej niż 0,16 ml 0,1 n J_2. 1 ml 0,1 n $J_2 = 0{,}0032$ g $SO_2 = 0{,}0016$ g S.

Sodowy siarczyn

$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ Na_2SO_3

Natrium sulfurosum — Сернистокислый натрий, сульфит натрия — Sodium sulphite (sulfite) — Natriumsulfit

C. cz. 252,15 C. cz. 126,04

Własności

$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ — duże, bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,594 (15 °C), łatwo wietrzeją na powietrzu, częściowo się przy tym utleniając. Topią się powyżej temp. 30 °C [3)] w swojej wodzie krystalizacyjnej, którą tracą całkowicie przez ogrzewanie do temp. 120 °C w strumieniu N_2.

[1)] Kariakin i Angiełow, str. 399.
[2)] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 327.
[3)] Wartości tt. (temp. przejścia $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ w Na_2SO_3) są rozbieżne: od 31,5 do 37 °C.

Sodowy siarczyn

Na_2SO_3 — biały proszek lub drobne kryształki o gęstości 2,633 (15 °C), na suchym powietrzu nie zmieniają się i utleniają się trudniej niż sól uwodniona.

Obie sole są rozpuszczalne w wodzie [1], glicerynie, słabo w alkoholu.

W 100 g wody rozpuszcza się [2]

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
Na_2SO_3, g	14,2	26,6	37,0	33,2	29,0	26,6

Wymagania techniczne dla $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$

	ZN-57/MPCh/F-641[3]		GOST 429-41		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	96	91	96,0	91,0	96	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005
3) tiosiarczany (S_2O_3)	0,02	0,04				0,02
4) węglany (Na_2CO_3)	0,15	0,15	0,3	0,3		
5) kwaśny siarczyn ($NaHSO_3$)	nie zawiera		nie zawiera			
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,001	0,002	0,0005	0,0005
8) wapń (Ca)	0,005	0,01				0,005
9) arsen (As)	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0005	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Wymagania techniczne dla Na_2SO_3

	ZN-56/MPCh/F-575		GOST 195-41		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	zur Anal.
Zawartość Na_2SO_3 min., %	94,0	91,0	94,0	91,0	96	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,01	0,02		0,01
2) chlorki (Cl)	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01
3) tiosiarczany (S_2O_3)	0,04	0,1				0,04
4) węglany (Na_2CO_3)	0,15	0,15	0,3	0,3		
5) kwaśny siarczyn ($NaHSO_3$)			brak[4]			
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,004	0,001
8) wapń (Ca)	0,01	0,02				0,01
9) arsen (As)	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0005		$4 \cdot 10^{-5}$

Otrzymywanie

1) 175 g NaOH rozpuszcza się [5] w 500 ml świeżo przegotowanej wody w stożkowej kolbie z szeroką szyją, zamkniętej korkiem z 4 otworami. W jed-

[1] Gęstość roztworów wodnych (d^{19}), p. Poradnik, str. 138.

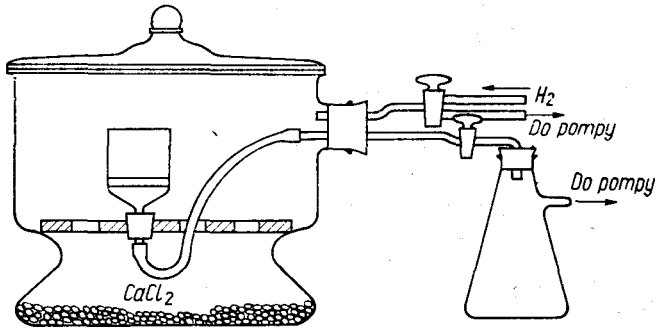
[2] D'Ans i Lax, str. 919.

[3] PN-63/C-80094 różni się od ZN tylko co do zawartości Na_2CO_3, którego może być do 0,16%.

[4] Do 10 ml wody dodaje się 1,5 ml 30-proc. H_2O_2, kroplę roztworu czerwieni metylowej i 0,1 n NaOH do pojawienia się żółtego zabarwienia. Następnie dodaje się 1 g preparatu, miesza i pozostawia na 5 min. Roztwór powinien zachować żółte zabarwienie.

[5] H. F. Johnstone, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 162.

nym otworze osadzono termometr, w drugim rurkę doprowadzającą H_2, w trzecim rurkę odpływową, a w czwartym rurkę kształtu T do doprowadzania SO_2. W rurce tej można przesuwać pręt szklany (gdyby wydzielone kryształy zatkały ją). Przez roztwór przepuszcza się najpierw powoli H_2, a potem szybko SO_2. Reakcja jest egzotermiczna i temperatura wkrótce osiąga temp. wrzenia roztworu i utrzymuje się na tym poziomie dotąd, aż NaOH przejdzie w Na_2SO_3. Wówczas roztwór słabo zabarwia się na żółto i temperatura zaczyna opadać. Przerywa się dopływ SO_2 i roztwór sączy na gorąco w urządzeniu podanym na rys. 25. W eksykatorze wytwarza się najpierw



Rys. 25. Urządzenie do sączenia w atmosferze H_2 (*Inorganic Syntheses*, t. II, str. 163, rys. 20)

próżnię, a potem kilka razy przemywa wodorem. Sączy się stosując próżnię, po czym przepuszcza powoli H_2 przez eksykator i sączek dopóty, dopóki kryształy nie będą suche (trwa to ok. 24 godz). Uzyskuje się Na_2SO_3 (bezw.), nie zawierający siarczanów.

Jeżeli roztwór przed sączeniem chłodzi się poniżej temp. 33,4 °C, otrzymuje się hydrat $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

2) Przesączony roztwór[1] 160 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (lub równoważnej ilości NaOH) w 320 ml wody dzieli się na 2 równe części. Jedną z nich nasyca się SO_2 ogrzewając do temp. 40 °C na łaźni wodnej (otrzymuje się $NaHSO_3$), a następnie wlewa się drugą część roztworu. Roztwór pozostawia się do krystalizacji chroniąc przed utlenieniem. Wydajność 80—90%.

3) W celu otrzymania[1] soli bezwodnej, gatunku cz. przyrządza się nasycony w temp. 33 °C roztwór techn. $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (o gęstości 1,28—1,30). Dodaje się nieco stęż. roztworu NaOH w celu strącenia Ca, Mg i innych metali i sączy. Przesącz ogrzewa się powoli do temp. 100—105 °C. Wydziela się bezw. Na_2SO_3. Gorący roztwór szybko sączy się i otrzymaną sól suszy w temp. pokojowej.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

a) $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$

1. Zawartość $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Oznacza się jak na $Na_2S_2O_5$ (str. 742). 1 ml 0,1 n J_2 = = 0,012608 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ = 0,006302 g Na_2SO_3.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 396.

2. Substancje nierozp. P. badanie $Na_2S_2O_5$ (str. 742).

3. Chlorki. 0,5 g preparatu i 0,25 g KOH rozpuszcza się w 10 ml wody i postępuje dalej jak na str. 742 z tym, że do ślepej próby dodaje się $2,5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- (a nie $5 \cdot 10^{-5}$).

4. Tiosiarczany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 5 ml 9-proc. HNO_3, silnie wstrząsa i pozostawia na 5 min w naczyniu zamkniętym. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $1 . 10^{-4}$ g $S_2O_3^{2-}$.

5. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 9,5 ml 25-proc. HCl, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza w 0,5 ml HCl i 10 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie, do której dodano $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Żelazo. 1,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml 25-proc. HCl, silnie wstrząsa, dodaje 0,25 ml roztworu dwupirydylu (str. 64), znowu wstrząsa i pozostawia na 15 min. Różowe zbarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+} i 0,5 g preparatu.

7. Wapń. Roztwór 1 g preparatu w 5 ml wody i 5 ml 25-proc. HCl odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 10 ml wody, zobojętnia, dodaje po 2 ml 10-proc. NH_4OH i 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

8. Arsen. 25 g preparatu stopniowo dodaje się do 25 ml HNO_3 (1,30), dolewa 5 ml H_2SO_4 (1,84), odparowuje, ogrzewa na łaźni piaskowej dotąd, aż znikną białe dymy, chłodzi, osad rozpuszcza w 50 ml wody i powoli wlewa do aparatu Marsha, w którym wydziela się już H_2 wskutek działania 20-proc. H_2SO_4 na 20 g Zn w granulkach. Po 1 godz nalot As w rurce redukcyjnej powinien być mniejszy niż w ślepej próbie, w której do osadu po odparowaniu kwasów dodano $5 \cdot 10^{-6}$ g As.

b) Bezw. Na_2SO_3

Bada się podobnie z tym, że bierze się 0,5 g preparatu zamiast 1 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

Sodowy szczawian

$Na_2C_2O_4$

Natrium oxalicum — Щавелевокислый натрий, оксалат натрия — Sodium oxalate — Natriumoxalat

C. cz. 134,00

Własności

Biały, bezwonny, krystaliczny proszek o gęstości 2,34, słabo rozp. w wodzie (w 100 g wody rozpuszcza się 3,42 g soli w temp. 20 °C, a 6,33 g w temp. 100 °C), nierozp. w alkoholu. Silniej ogrzany rozkłada się z wydzieleniem CO i CO_2.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-59/C-80574 Cz. d. a.	PN-59/C-80574 Cz.	GOST 5839-51 Ch. cz.	GOST 5839-51 Cz. d. a.	B.D.H. AnalaR	Merck zur Anal
Zawartość $Na_2C_2O_4$ min., %	99,8—100,05	99	99,8	99,6	99,9	
Największa ilość zanieczyszczeń, %						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005
2) wilgoć	0,01	0,1	0,01	0,02	0,1	0,01
3) woda dekrepitacyjna	wg przep.[1]	nie norm.				wg przep.
4) kwasowość ($NaHC_2O_4$) albo	0,02	0,1	0,01	0,025[2]	0,5 ml N/1 %	0,02
5) zasadowość (Na_2CO_3)			0,02	0,05[3]	1,0 ml N/1 %	0,02
6) chlorki (Cl)	0,002	0,01	0,002	0,005	0,001	0,002
7) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,004	0,008	0,01	0,02
8) azot ogólny (N)	0,0002	0,005	0,001	0,002	0,001[4]	0,0002
9) fosforany (PO_4)	0,0015	nie norm.				0,0015
10) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0002	0,0005	0,001	0,0005
11) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001
12) potas (K)	0,01	0,02	0,006	0,01	0,01	0,01
13) zanieczyszczenia org.	wg przep.[5]		wg przep.[5]			wg przep.

Otrzymywanie [6]

Do ogrzanego do temperatury 70—80 °C roztworu, zawierającego 125 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (cz.) w 80 ml wody, mieszając dodaje się po kropli roztwór 82 g NaOH (cz.) w 200 ml wody dopóty, dopóki odczyn nie będzie silnie zasadowy (wobec fenoloftaleiny). Po ostygnięciu poniżej temp. 70—80 °C zlewa się ciecz znad kryształów $Na_2C_2O_4$, które szybko odsącza się, przemywa 100 ml wody i bada odczyn roztworu soli. Próbka soli rozpuszczona w wodzie nie powinna barwić się po dodaniu fenoloftaleiny. Następnie sól przemywa się 20 ml czystego alkoholu, odsącza i suszy w srebrnej parownicy w temp. 150—200 °C, co pewien czas mieszając łopatką dopóty, dopóki sól nie będzie sypka jak piasek. Uzyskuje się 100 g preparatu ch. cz. z wydajnością 75%.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $Na_2C_2O_4$. a) Słabo praży się 3 g wysuszonej próbki z próby 10 w platynowej parownicy dopóty, dopóki nie nastąpi całkowity rozkład. Pozostałość

[1] 5 g preparatu w uprzednio wysuszonej probówce ogrzewa się w suszarce przez 6 godz w temp. 90—100 °C. Po zamknięciu probówki korkiem z rurką zawierającą $CaCl_2$ i ochłodzeniu ogrzewa się ją ponownie nad małym płomieniem palnika nie dopuszczając do zwęglenia się substancji. Na górnych ścianach probówki nie powinny ukazać się ślady wilgoci.

[2] Jako HC_2H_4.

[3] Jako HCO_3.

[4] Jako NH_4.

[5] Do 1 g preparatu w czystej probówce dodaje się 10 ml H_2SO_4 (cz. d. a.; 1,84) i ogrzewa początkowo łagodnie, następnie mocniej, aż do ukazania się dymów H_2SO_4. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę z 10 ml H_2SO_4. Może być tylko niewielka różnica zabarwień obu prób.

[6] Kariakin i Angiełow, str. 425.

gotuje się z 100 ml wody i 50 ml 1 n H_2SO_4, sączy i sączek przemywa gorącą wodą. Przesącz i wodę z przemywania miareczkuje się 1 n NaOH używając czerwieni metylowej jako wskaźnika. 1 ml 1 n H_2SO_4 odpowiada 0,0670 g $Na_2C_2O_4$.

b) Rozpuszcza się 0,3 g suchej substancji z próby 10 w 50 ml wody, dodaje 5 ml stęż. H_2SO_4 i miareczkuje w temp. 60 do 80 °C 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ odpowiada 0,00670 g $Na_2C_2O_4$.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 250 ml gorącej wody, sączy przez azbest w zważonym tyglu Goocha, przemywa najpierw gorącym 0,1-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, a potem kilkoma ml wody, suszy i waży. Może być najwyżej 1 mg osadu.

3. Wolny kwas lub wolna zasada. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 100 ml wody wolnej od CO_2 i miareczkuje 0,02 n HCl lub 0,02 n NaOH do pH 8,2. Potrzeba najwyżej 0,5 ml 0,02 n NaOH lub 1,0 ml 0,02 HCl.

4. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 45 ml gorącej wody i dodaje 5 ml 5 n HNO_3 i 0,1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

5. Siarczany. Praży się 1 g preparatu tak, aby nie wprowadzić siarki. Pozostałość rozpuszcza się w 15 ml gorącej wody, dodaje 5 ml 6-proc. H_2O_2, gotuje, chłodzi, dodaje 5 ml 5 n HCl i sączy. Do przesączu dodaje się 30 ml wody i 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia w spokoju przez 1 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

6. Żelazo. Do 2 g preparatu dodaje się 2 ml 5 n H_2SO_4, odparowuje do sucha i praży. Pozostałość zwilża się 5 ml 5 n HCl i odparowuje do sucha. Rozpuszcza się osad, ogrzewając z mieszaniną 2 ml 5 n HCl i 18 ml wody. 10 ml zatrzymuje się do próby 7, a do pozostałych 10 ml dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza, postępując dalej jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (str. 681).

7. Metale ciężkie. Do 10 ml roztworu pozostałego z próby 6 dodaje się 30 ml wody, 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S, postępując dalej jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

8. Potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

9. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 46 ml wody i 1 ml 5 n HCl, chłodzi, dodaje 3 ml 5 n NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Żółte zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej zawierającej 1 ml 5 n HCl i 0,01 mg NH_4^+.

10. Wilgoć. Suszy się 10 g delikatnie sproszkowanego preparatu w temp. 130 °C w ciągu 1 godz. Ubytek masy nie może przekraczać 10 mg.

Sodowy tioantymonian

$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$

(Sól Schlippego)

Natrium thiostibicum — Тиосурьмянокислый натрий, сульфоантимонат натрия, соль Шлиппе — Sodium thioantimonate, Schlippe's salt — Natriumthioantimonat, Schlippesches Salz

C. cz. 481,11

Własności

Duże, bezbarwne lub żółtawe kryształy o gęstości 1,84, łatwo wietrzejące na powietrzu. Ogrzewane topią się w swojej wodzie krystalizacyjnej i rozkła-

dają. Rozpuszczalne w wodzie (1 cz. w 5 cz. zimnej wody (0 °C), a w 1 cz. wrzącej), nierozp. w alkoholu. Roztwory wodne są silnie zasadowe. Rozkładają się pod wpływem kwasów.

Otrzymywanie [1]

15 g $SbCl_3$ rozpuszcza się w 60 ml rozc. HCl. Jeśli utworzy się osad, dodaje się kroplami stęż. HCl dopóty, dopóki nie otrzyma się klarownego roztworu. Przez roztwór przepuszcza się H_2S. Strącony Sb_2S_3 odsącza się i dokładnie przemywa wodą, następnie miesza z 60 ml 20-proc. NaOH, dodaje 6 g sproszkowanej S i gotuje, stale mieszając i uzupełniając wyparowującą wodę, aż pomarańczowoczerwona barwa przejdzie w żółtą. Roztwór sączy się przez sączek fałdowany i odparowuje do początku krystalizacji; gdyby przy tym mętniał, dodaje się kilka kropli 20-proc. NaOH. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy odsącza się, przemywa małą ilością alkoholu i suszy w eksykatorze nad CaO, do którego dodano kilka kropli roztworu $(NH_4)_2S$. Z ługu pokrystalicznego przez odparowywanie można otrzymać jeszcze pewną porcję kryształów.

Preparat można oczyścić przez przekrystalizowanie z wody, do której dodano kilka ml roztworu NaOH. Preparat najlepiej przechowywać w alkoholu, do którego dodano nieco NaOH.

Sodowy tiosiarczan

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Natrium thiosulfuricum (hyposulfurosum) — Сернοватистокислый натрий, тиосульфат (гипосульфит) натрия — Sodium thiosulphate (hyposulphite) — Natriumthiosulfat (-hyposulfit, Antichlor)

C. cz. 248,18

Własności

Duże, bezbarwne i bezwonne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,750 (20 °C), topiące się w swojej wodzie krystalizacyjnej w temp. ok. 48 °C. Wyżej ogrzane tracą wodę krystalizacyjną, a prażone rozkładają się. Rozpuszczalne w wodzie [2], nierozp. w alkoholu. Istnieją i inne hydraty.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 405; P. W. Schenk, p. Brauer, tłum. ros., str. 300.

[2] Poradnik, str. 194; gęstość (d^{20}) roztworów wodnych, str. 138.

Sodowy tiosiarczan

Wymagania techniczne

	PN-/C-80023		Projekt nowelizacji PN		GOST 4215-48		B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	63,7—64,3[1])	62,4	99,5—100,5	99—101	99	98	99	
Odczyn roztworu	wg przep.[2])				wg przep.[3])			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,015		0,005
2) siarczany i siarczyny (SO_4)	0,05	0,15	0,05	0,15	0,15	0,3	0,01	[4])
3) siarczki (S)	0,0005	0,001	0,0001	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,00025
4) wolny kwas (H_2SO_4) lub			0,005	0,005			0,04 ml N/1 %	0,005
5) wolna zasada (NaOH)			0,004	0,016				0,004
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003	0,001	0,003			0,001	0,001
7) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0005	0,001			0,0005	
8) wapń (Ca)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005

Otrzymywanie [5])

1) 100 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ rozpuszczonego w 200 ml wody gotuje się z 14 g sproszkowanej S w kolbie połączonej z chłodnicą zwrotną. Siarkę należy uprzednio zwilżyć alkoholem, gdyż inaczej nie zwilża jej roztwór i S pływa po powierzchni roztworu. Gdy S przestaje się rozpuszczać, odsącza się ją, a roztwór odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi. Wydajność ok. 60%.

2) 700 g techn. preparatu rozpuszcza się w 300 ml gorącej wody, roztwór sączy i chłodzi do temp. 0 °C, stale mieszając, aby otrzymać drobne kryształy. Otrzymaną sól odsącza się i ponownie przekrystalizowuje (jak wyżej). Otrzymuje się preparat cz. d. a. Z ługu pokrystalicznego przez odparowanie można jeszcze uzyskać pewną ilość preparatu, lecz mniej czystego.

3) Oczyszczoną przez krystalizację sól rozciera się z alkoholem, masę wylewa na sączek i gdy ścieknie alkohol, przemywa bezw. alkoholem i eterem, pozostawia na dobę na sączku pod bibułą filtracyjną i przesypuje do suchego słoja. Preparat jest zupełnie czysty (zawiera 99,99% tiosiarczanu [6]) i nadaje się do każdego celu analitycznego.

---

[1]) W przeliczeniu na substancję bezwodną.

[2]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml przegotowanej wody i dodaje 2 krople fenoloftaleiny. Bezbarwny roztwór powinien barwić się na różowo po dodaniu 0,05 ml 0,1 n NaOH, a zabarwiony powinien odbarwić się po dodaniu 0,05 ml (dla cz. d. a.) lub 0,20 ml (dla cz.) 0,1 n HCl.

[3]) Jak powyżej z tym, że dodaje się 3 krople 1-proc. fenoloftaleiny i że powinno wystarczyć 0,05 ml 0,1 n HCl dla obu gatunków.

[4]) Do 0,01% siarczanów (SO_4) i 0,005% siarczynów (SO_3).

[5]) Kariakin i Angiełow, str. 402.

[6]) V. K. LaMer i H. M. Tomlinson: *Ind. Eng. Chem. Anal.* Wyd. 9, 588 (1937).

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Roztwór 1 g preparatu w 100 ml wody miareczkuje się 0,1 n J_2 w obecności skrobi. 1 ml 0,1 n $J_2 = 0{,}024818$ g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

2. Substancje nierozp. Bada się jak na str. 742.

3. Wolny kwas lub zasada. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 2 krople fenoloftaleiny. Do zmiany barwy powinno wystarczyć 0,05 ml 0,1 n HCl lub 0,1 n NaOH.

4. Siarczany. 10 g preparatu rozpuszcza się w 130 ml wody i 40 ml 1 n J_2. W zależności od barwy roztworu dodaje się 0,1 n J_2 lub 1-proc. $Na_2S_2O_3$ aż roztwór będzie jasnożółty, po czym dodaje 5 ml 5-proc. $BaCl_2$, wstrząsa i pozostawia na 24 godz. Osad odsącza się, przemywa 50 ml wody z dodatkiem 0,5 ml 25-proc. HCl, potem gorącą wodą dopóty, dopóki nie usunie się chlorków, i praży do stałego ciężaru. Osadu powinno być mniej niż 2,5 mg.

5. Siarczyny. 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 0,05 ml roztworu złożonego z 90 ml 0,025-proc. fuksyny i 30 ml 0,02-proc. zieleni malachitowej. Fioletowe zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie w ciągu 5 minut.

6. Siarczki. 3 g preparatu rozpuszcza się w 8 ml wody, dodaje 0,3 ml alkalicznego roztworu $Pb(CH_3COO)_2$ (str. 4), wstrząsa i zaraz obserwuje. Ewentualne ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ g S^{2-}.

7. Metale ciężkie. 2 g preparatu i 5 ml 25-proc. HCl odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 0,5 ml HCl i 19,5 ml wody i sączy. 10 ml przesączu odparowuje się do sucha, lekko praży, osad rozpuszcza w 5 ml wody i 0,5 ml HCl, zobojętnia, sączy, sączek przemywa 5 ml wody i przesącz rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $1 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} i osad po odparowaniu 2,5 ml HCl.

8. Wapń. 1 g preparatu praży się, osad rozpuszcza w 10 ml wody i sączy. Do 5 ml przesączu daje się po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, chłodzi do temp. ok. 10 °C i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Ca^{2+}.

Sodowy węglan

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ Na_2CO_3

(Soda)

Natrium carbonicum — Углекислый натрий, карбонат натрия, coda — Sodium carbonate, soda — Natriumcarbonat, Soda

C. cz. 286,14 C. cz. 105,99

Własności

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — bezbarwne, przezroczyste, jednoskośne kryształy, łatwo wietrzejące na powietrzu, o gęstości 1,446 (17 °C), topiące się w temp. 32 °C z rozkładem na nasycony roztwór i $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$. Rozpuszczają się dobrze w wodzie (z pobraniem ciepła), nie rozpuszczają w alkoholu. Roztwory wodne

mają odczyn silnie zasadowy. Z nasyconych roztworów wodnych dziesięciowodny hydrat wydziela się w temp. poniżej 32 °C, w temp. 32—35,37 °C wydziela się hydrat siedmiowodny, a w wyższych jednowodny.

$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ — rombowe kryształy o gęstości 1,51 i tt. 35,37 °C.

$Na_2CO_3 \cdot H_2O$ — rombowe kryształy o gęstości 2,25, nie topią się, lecz tracą wodę po ogrzaniu do temp. 100 °C; pochłaniają wodę z wilgotnego powietrza.

Na_2CO_3 — biały, higroskopijny proszek o gęstości 2,532 (20 °C) topi się w temp. ok. 860 °C, lecz zaczyna rozkładać się już w niższych temp. Rozpuszcza się w wodzie [1] (z wydzieleniem ciepła), nie rozpuszcza w alkoholu (0,03 g w 100 g alkoholu w temp. 30 °C).

Wymagania techniczne dla $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

	PN-/C-80009		GOST 84-41			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość Na_2CO_3 w substancji wyprażonej min., %	99,8	99,5	99,8	99,8	99,8	99[2]	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01		0,0025
2) chlorki (Cl)	0,001	0,003	0,0005	0,001	0,003	0,0015	0,0005
3) siarka ogólna (SO_4)	0,003	0,006	0,002	0,003	0,005		
4) siarczany (SO_4)						0,005	0,002
5) siarczki, siarczyny, tiosiarczany							wg przep.[3]
6) azot ogólny (N)	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,001		
7) azotany (NO_3)						0,001	0,001
8) amon (NH_4)						0,0001	0,0001
9) fosforany (PO_4)	0,0005	0,002	0,0005	0,0005	0,002	0,0005	0,001
10) krzemiany (SiO_3)	0,001	0,005	0,001	0,001	0,005	0,0025[4]	0,001[4]
11) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0003	0,0003	0,0005	0,001	0,0009
12) żelazo (Fe)	0,0002	0,0006	$5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,0003	0,0005	0,0002
13) substancje strącalne NH_4OH	0,004	0,01	0,002	0,004	0,01		
14) glin (Al)							0,0005
15) wapń (Ca)	0,01[5]	0,02	0,005[5]	0,01	0,01	0,005	0,002
16) magnez (Mg)							0,0002
17) potas (K)	0,01	0,02	0,003	0,003	0,01	0,02	0,01
18) arsen (As)	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
19) substancje zużywające jod (J)						0,006	
20) zawartość NaOH							0,02

[1] Poradnik, str. 194; gęstość (d^{20}) roztworów wodnych, str. 140.

[2] Substancji uwodnionej.

[3] Do 2,5 ml roztworu 1 g preparatu w 19 ml wody dodaje się 10 ml 0,1 n $AgNO_3$. Osad powinien być żółtawobiały, a po ogrzaniu do temp. 60—70 °C nie może ciemnieć (stawać się szary, brunatny lub czarny).

[4] Jako SiO_2.

[5] Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.

Wymagania techniczne dla Na_2CO_3 (bezw.)

Gatunek	PN-/C-80008		GOST 83-41			B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość Na_2CO_3 min., %	99,8	99,5	99,8	99,8	99,8	99,9	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) straty prażenia	1,0	1,5	1	1	1,5	1,0	0,5
2) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02		0,007
3) chlorki (Cl)	0,002	0,006	0,001	0,002	0,005	0,003	0,0015
4) siarka ogólna (SO_4)	0,006	0,01	0,004	0,006	0,01		
5) siarczany (SO_4)						0,005	0,006
6) siarczki, siarczyny i tiosiarczany							wg przep.[1]
7) azot ogólny (N)	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002		
8) azotany (NO_3)						0,002	0,0025
9) amon (NH_4)						0,0002	0,00025
10) fosforany (PO_4)	0,002	0,005	0,002	0,002	0,005	0,001	0,0025
11) krzemiany (SiO_3)	0,003	0,01	0,003	0,003	0,01	0,005[2]	0,0025[2]
12) metale ciężkie (Pb)	0,0025	0,005	0,0005	0,0005	0,001	0,002	0,0025
13) żelazo (Fe)	0,0005	0,0015	0,0001	0,0003	0,001	0,001	0,0006
14) substancje strącalne NH_4OH	0,01	0,03	0,005	0,01	0,03		
15) glin (Al)							0,0015
16) wapń (Ca)	0,02[3]	0,03	0,01[3]	0,02	0,02	0,01	0,006
17) magnez (Mg)							0,0006
18) potas (K)	0,02	0,04	0,005	0,005	0,02	0,01	0,03
19) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$		$5 \cdot 10^{-5}$		$4 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
20) substancje zużywające jod (J)						0,013	
21) NaOH							0,06

Otrzymywanie [4]

1) W celu otrzymania $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ rozpuszcza się 1 cz. bezw. Na_2CO_3 w 5 cz. gorącej wody, sączy i chłodzi do temp. pokojowej. Wydzielone kryształy odsącza się i przechowuje w szczelnie zamkniętych słojach.

2) W celu otrzymania $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ogrzewa się $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ do temp. 60—70 °C. Sól topi się w swojej wodzie krystalizacyjnej, przy czym częściowo wydziela się w postaci drobnych kryształów monohydratu. Roztwór sączy się na gorąco i osad przemywa gorącym alkoholem.

3) Bezw. Na_2CO_3 (ch. cz.). 500 g $NaHCO_3$ (cz.) dokładnie miesza się w srebrnej parownicy z 150 ml wody, odsącza i przemywa małymi porcjami wody w celu usunięcia chlorków i siarczanów. Pozostaje ok. 475 g $NaHCO_3$. Sól tę ogrzewa się przez 3 godz w srebrnej parownicy do temp. 300 °C. Otrzymany Na_2CO_3 (300 g) rozpuszcza się, ogrzewając w 2 l wody. Po ochłodzeniu sączy się przez podwójny sączek do srebrnej parownicy. Po 2 dniach ostrożnie zlewa się przezroczystą ciecz, odparowuje, aż otrzyma się dość grubą warstewkę kryształów i mieszając chłodzi. Po obniżeniu się temp. do 30 °C zaszczepia się roztwór kryształkiem $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ i chłodzi dalej do temp. 10 °C. Kryształy $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ok. 740 g) odsącza się i przemywa ok. 150 ml zim-

[1] Do badania (p. odsyłacz [3] na str. 764) bierze się 1 ml roztworu.
[2] Jako SiO_2.
[3] Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 407.

nej (0 °C) wody. Następnie sól przeniesioną do srebrnej parownicy umieszcza się w autoklawie i w ciągu doby nasyca CO_2 pod ciśnieniem 2—3 atn. Odsącza się utworzony $NaHCO_3$ (375 g), przemywa zimną wodą i ogrzewa w srebrnej parownicy przez 3 godz w temp. 300 °C, co pewien czas mieszając. Uzyskuje się 230 g Na_2CO_3 gatunku ch. cz. [1]. Można ogrzewać do temp. 300 °C $NaHCO_3$ (ch. cz.), lecz nie otrzyma się wtedy Na_2CO_3 o czystości ch. cz.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

a) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

1. Zawartość $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i miareczkuje 1 n HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,14307 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

2. Roztwór (substancje nierozp.). Roztwór zawierający 50 g preparatu w 500 ml wody powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Bada się jak K_2CO_3 (str. 613) biorąc 6 g preparatu.

4. Siarczany, azotany, żelazo, metale ciężkie. Bada się jak K_2CO_3 biorąc 2 razy większe próbki preparatu.

5. Fosforany. Roztwór 4 g preparatu w 20 ml wody bada się jak roztwór K_2CO_3 (str. 613).

6. Krzemiany. Bada się jak K_2CO_3.

7. Wapń i magnez. Roztwór 5 g preparatu w 90 ml wody i 8 ml HCl bada się jak roztwór K_2CO_3 (str. 614).

8. Potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

9. Amon. 10 g preparatu rozpuszcza się w 35 ml wody, dodaje 7 ml stęż. HCl i bada dalej jak roztwór K_2CO_3 po dodaniu HCl (str. 614).

10. Arsen. Do roztworu 10 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 18 ml stęż. HCl (zawierającego 1 ml Br_2 i 3 g KCl w 1 l) i kilka kropli 33-proc. $SnCl_2$ w celu usunięcia nadmiaru Br_2 i oznacza As (str. 244). Plama powinna odpowiadać maks. 0,002 mg As.

11. Substancje zużywające J_2. 10 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml świeżo przegotowanej i ochłodzonej wody, dodaje 2 ml roztworu skrobi, 0,05 ml 0,1 n J_2 i 15 ml 5 n HCl. Roztwór powinien być niebieski.

b) b e z w. Na_2CO_3

1. Zawartość Na_2CO_3. 2,5 g preparatu po wysuszeniu (p. próba 2) miareczkuje się jak w próbie a) 1. 1 ml 1 n HCl = 0,05300 g Na_2CO_3.

2. Straty prażenia. 2,5 g preparatu ogrzewa się przez 15 min do temp. ok. 300 °C. Ubytek masy nie powinien wynosić więcej niż 25 mg.

3. Substancje nierozp., potas. Jak w próbie a) 2, 8.

4. Chlorki. Bada się jak K_2CO_3 (str. 613), biorąc 3 g preparatu i 12 ml 5 n HNO_3.

5. Siarczany. Bada się jak K_2CO_3, biorąc o 5 ml H_2SO_4 więcej.

6. Azotany, krzemiany. Bada się jak K_2CO_3.

7. Fosforany. Bada się jak K_2CO_3 rozpuszczając 2 g preparatu w 20 ml wody, a nie w 10 ml.

8. Żelazo. Do 1 g preparatu w 6 ml wody dodaje się 5 ml 5 n HCl i bada dalej jak K_2CO_3 (str. 613).

9. Metale ciężkie. Roztwór 1 g preparatu w 5 ml HCl bada się jak roztwór K_2CO_3.

10. Wapń i magnez. Roztwór 5 g preparatu w 80 ml wody i 20 ml 5 n HCl bada się jak roztwór K_2CO_3 z tym, że powinno się zużyć maks. 1,6 ml 0,01 m EDTA.

11. Amon. Roztwór 5 g preparatu w 40 ml wody i 9 ml stęż. HCl bada się jak roztwór K_2CO_3 (str. 614).

12. Arsen. Bada się jak w próbie a) 10 biorąc 5 g preparatu.

13. Substancje zużywające J_2. Jak w próbie a) 11, z tym, że bierze się 5 g preparatu i 20 ml 5 n HCl.

[1] Otrzymywanie czystego Na_2CO_3, p. także R. Suhrmann i K. Clusius: *Z. anorg. Chem.* 152, 52 (1926).

Sodowy węglan kwaśny

$NaHCO_3$

(Wodorowęglan sodowy)

Natrium bicarbonicum — Кислый углекислый натрий, бикарбонат натрия — Sodium bicarbonate, Sodium hydrogen carbonate — Natriumbicarbonat, Natriumhydrogencarbonat

C. cz. 84,007

Własności

Biały, krystaliczny (jednoskośny) proszek o gęstości 2,2, zaczynający się rozkładać już w temp. ok. 50 °C. W temp. 100 °C (w ciągu ok. 11 godz) przechodzi w 98% w Na_2CO_3. W wyższej temperaturze rozkład jest szybszy, lecz w zbyt wysokich temperaturach następuje również rozkład Na_2CO_3. Rozkłada się pod działaniem kwasów, nawet słabych. W roztworach wodnych [1] ulega hydrolizie (po zagotowaniu przechodzi całkowicie w Na_2CO_3). W 100 g wody rozpuszcza się [2]:

w temp., °C	0	20	40	60	80
$NaHCO_3$, g	6,89	9,57	12,7	16,0	19,7

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-348		GOST[3] 4201-48			B.D.H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $NaHCO_3$ min., %	98,5	97,0	98,5	98,5		99,5	
Pozostałość po prażeniu, %							63,09
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02		0,02
2) chlorki i chlorany (Cl)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01	0,005	0,001
3) siarka ogólna (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01	0,005	
4) siarczany (SO_4)							0,003
5) azot całkowity (N)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002		
6) azotany (NO_3)						0,002	
7) amon (NH_4)						0,0005	0,0002
8) fosforany (PO_4)	0,002	0,005	0,001	0,002	0,005	0,001	0,002
9) węglany (Na_2CO_3)						1,0	
10) rodanki (SCN)							0,005
11) kwas krzemowy (SiO_2)			0,002	0,003	0,02	0,005	0,01
12) substancje strącalne NH_4OH	0,01	0,05	0,003	0,007	0,03		
13) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,0009
14) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,002	0,0005	0,001
15) wapń (Ca)	0,01[4]	0,02	0,005[4]	0,01	0,02	0,01	0,005
16) magnez (Mg)							0,005
17) potas (K)	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04		0,005
18) arsen (As)						0,0001	
19) substancje zużywające jod (J)	wg przep.					0,006	0,005

[1] Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 139.
[2] Pod ciśn. $CO_2 = 760$ mm Hg; p. D'Ans i Lax, str. 921.
[3] Ze zmianami z X. 1953.
[4] Jako $CaO + Mg_2P_2O_7$.

Otrzymywanie [1]

Nasycony na zimno roztwór Na_2CO_3 (cz.) ogrzewa się do temp. 40 °C i nasyca gazowym CO_2 (z aparatu Kippa) w grubościennej butelce o poj. 1 l, zatkanej gumowym korkiem z krótką i zagiętą na końcu rurką. CO_2 przepływa uprzednio przez płuczkę z wodą, służącą do przemywania gazu i do obserwowania szybkości przepływu. Butelkę umieszcza się na mechanicznej wstrząsarce. Gdy osłabnie pochłanianie gazu, wstrzymuje się wstrząsarkę, usuwa korek, wypiera powietrze z butelki strumieniem CO_2 i powtarza nasycanie CO_2 jeszcze 1—2 razy.

Wydzielony osad $NaHCO_3$ przemywa się przez dekantację zimną wodą, odsącza i dalej przemywa zimną wodą do momentu, gdy woda z przemywania będzie się już tylko słabo zabarwiać na różowo po dodaniu fenoloftaleiny. Suszy się na szkle w temp. pokojowej. Otrzymuje się preparat cz. d. a.

Proces można przyspieszyć, zwiększając ciśnienie CO_2 (p. metoda 3 otrzymywania Na_2CO_3, str. 765).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $NaHCO_3$. 4 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i miareczkuje jak Na_2CO_3. 1 ml 1 n HCl = 0,08401 g $NaHCO_3$.

2. Substancje nierozp., węglany (Na_2CO_3), chlorki. P. badanie $KHCO_3$ (str. 616).

3. Siarczany. Bada się jak K_2CO_3 (str. 613), dodając jednak 15 ml zamiast 20 ml 5 n H_2SO_4.

4. Azotany, fosforany, krzemiany. Bada się jak K_2CO_3.

5. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml wody i 6 ml 5 n HCl i bada dalej jak K_2CO_3.

6. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 6 ml 5 n HCl i bada dalej jak K_2CO_3.

7. Wapń i magnez. 5 g preparatu rozpuszcza się w 85 ml wody i 13 ml 5 n HCl i bada jak roztwór K_2CO_3 z tym, że powinno się zużyć 1,6 ml 0,01 m EDTA.

8. Amon. 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 2,5 ml HCl i postępuje dalej jak przy badaniu K_2CO_3.

9. Substancje zużywające J_2. 10 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml świeżo przegotowanej i ochłodzonej wody i dodaje 2 ml roztworu skrobi i 0,05 ml 0,1 n J_2. Roztwór powinien być niebieski.

10. Arsen. 5 g preparatu rozpuszcza się w 16 ml HCl (p. badanie $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), dodaje kilka kropli 33-proc. $SnCl_2$ i oznacza As (str. 244). Plama powinna odpowiadać maks. 0,005 mg As.

Sodowy winian

$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$

Natrium tartaricum — Виннокислый натрий, тартрат натрия — Sodium tartrate — Natriumtartrat

C. cz. 230,08

Własności

Bezbarwne, przezroczyste, rombowe kryształy o gęstości 1,818 (20 °C), tracące po ogrzaniu (w temp. 150 °C) swoją wodę krystalizacyjną. Dobrze rozp. w wodzie, nierozp. w alkoholu.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 408; Vanino, t. I, str. 349.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia substancji bezw. [1] jest następująca:

% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}	% wag.	d^{20}
1	1,0052	8	1,0555	16	1,1156	24	1,1797
2	1,0123	10	1,0702	18	1,1313	26	1,1963
4	1,0266	12	1,0851	20	1,1471	28	1,2132
6	1,0410	14	1,1002	22	1,1633		

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-56/MPCh/F-583		GOST 3656-51		Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	99	98	99,0	
pH 5-proc. roztworu lub odczyn	wg przep.[2]		wg przep.[2]		7,0—8,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,010
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,002	0,005	0,0005	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,005	0,01	0,005	0,005
4) fosforany (PO_4)					0,0005	0,001
5) wolny kwas ($NaHC_4H_4O_6$)					0,08	0,08
6) wolna zasada (Na_2CO_3)					0,03	0,03
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
8) żelazo	0,001	0,002	0,002	0,005	0,0005	0,001
9) amon (NH_4)					0,003	0,003
10) wapń (Ca)					0,005	0,005
11) straty suszenia w temp. 150°C					15,61—15,71	15,60--15,70

Otrzymywanie [3]

100 g kw. winowego rozpuszcza się w 200 ml wody w temp. 80 °C i zobojętnia za pomocą $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, dopóki błękit bromotymolowy nie zabarwi się na kolor słabozielony (ok. 200 g). Do roztworu dodaje się 0,1—0,2 g węgla aktywowanego, sączy, odparowuje do gęstości 1,5 i chłodzi, mieszając. Kryształy odsącza się, przemywa 3—4 ml wody i suszy w temp. pokojowej. Uzyskuje się 60—70 g preparatu cz. d. a. Wydajność 40—45%.

Ług pokrystaliczny można dołączyć do nowej syntezy.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Straty suszenia. 2 g preparatu po zważeniu suszy się w temp. 150 °C do stałego ciężaru. Ubytek masy powinien wynosić 15,60—15,70%.

2. Substancje nierozp., chlorki. P. badanie $K_2C_4H_4O_6 \cdot 0{,}5\,H_2O$ (str. 617).

3. Wolny kwas lub zasada. Jak na str. 617 z tym, że 0,02 n HCl można zużyć do 0,3 ml.

4. Fosforany. Próbę wykonuje się jak na str. 617, biorąc 2 g preparatu.

5. Siarczany. Bada się jak na str. 618 z tym, że do próby właściwej i kontrolnej bierze się nie po 10, lecz po 20 mg bezw. Na_2CO_3.

[1] D'Ans i Lax, str. 812.

[2] 5 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody i dodaje 1 kroplę 1-proc. fenoloftaleiny. Zabarwienie znika po dodaniu najwyżej 0,3 ml 0,1 n HCl albo pojawia się po dodaniu najwyżej 0,3 ml 0,1 n NaOH.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 371.

6. *Amon.* 1 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, dodaje 1 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto 0,03 mg NH_3.

7. *Metale ciężkie.* 5 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje 5 ml 1 n HCl i rozcieńcza do 50 ml (R). Do 10 ml dodaje się 0,015 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Do roztworu A i pozostałych 40 ml roztworu R (roztwór B) dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

8. *Żelazo.* Bada się jak winian potasowy (str. 618), dodając 3 ml HCl (a nie 2 ml).

9. *Wapń.* Bada się jak winian potasowy (str. 618), dodając do roztworu kontrolnego 1 g NaCl, a nie 0,7 g.

Sodowy winian kwaśny

$NaHC_4O_6 \cdot H_2O$

(Wodorowinian sodowy)

Natrium bitartaricum — Кислый виннокислый натрий, битартрат натрия — Sodium bitartrate, sodium hydrogen tartrate — Natriumhydrogentartrat, Natriumbitartrat

C. cz. 190,09

Własności

Przezroczyste, rombowe kryształy (słupy), tracące wodę krystalizacyjną po ogrzaniu do temp. 108 °C, rozkładające się w temp. > 234 °C, rozp. w wodzie (6,8 g w 100 g H_2O w temp. 18 °C), nierozp. w alkoholu.

Gęstość roztworów wodnych o różnym stężeniu substancji jest następująca:

% wag.	1	2	3	4	5	6	7
d^{18}	1,0061	1,0115	1,0170	1,0225	1,0280	1,0335	1,0391

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-337		GOST 5837-51		B.D.H.
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR
Zawartość głównego składnika[1]) min., %	99,5	99,0	99	99	99,5—100,5
pH 5-proc. roztworu					3,3—3,8
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp.	0,01	0,02	0,005	0,01	
2) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,005	0,01	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,005	0,01	0,01
4) fosforany (PO_4)	0,002	0,004			
5) amon (NH_4)	0,002	0,004			
6) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,001
7) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,002	0,005	0,001
8) wapń (Ca)	0,005	0,01			
9) woda	5,0	5,5			8—10

[1]) W preparacie wysuszonym.

Otrzymywanie [1]

80—85 g kwasu winowego (cz.) rozpuszcza się w 380 ml wody i roztwór dzieli na 2 równe części. Do jednej z nich dodaje się 65—70 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, aż do zobojętnienia roztworu (wobec błękitu bromotymolowego), po czym sączy się i miesza z drugą częścią kwasu. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy na papierze pergaminowym w temp. pokojowej. Uzyskuje się 70—75 g preparatu cz. d. a. lub cz.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $NaHC_4H_4O_6$. Rozpuszcza się 5 g wysuszonego preparatu (p. próba 7) w 50 ml wody i miareczkuje 1 n NaOH, używając fenoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n NaOH odpowiada 0,1721 g $NaHC_4H_4O_6$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 25 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i dodaje się 2 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 2 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godzinę. Nie może być zmętnienia ani osadu.

5. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 3 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dalej postępuje się jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

6. Ołów. Rozpuszcza się 7 g preparatu w 35 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH, dodaje 1 ml 1,5 m KCN, rozcieńcza wodą do 50 ml i dodaje 2 krople 0,5 m Na_2S. Brunatne zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się po dodaniu 2 kropli 0,5 m Na_2S do 50 ml roztworu, zawierającego 2 g preparatu, 10 ml 5 n NH_4OH, 1 ml 1,5 m KCN i 0,05 mg Pb^{2+}.

7. Strata przy suszeniu. Suszy się 7 g preparatu w temp. 110 °C przez 1 godzinę. Strata masy nie może być mniejsza niż 0,56 g i nie większa niż 0,70 g.

Sodowy wodorotlenek

NaOH

(Soda żrąca)

Natrium causticum (hydricum lub oxydatum hydricum) — Гидрат окиси натрия, гидроокись натрия, едкий натр — Sodium hydroxide, caustic soda — Natriumhydroxyd, Aetznatron

C. cz. 39,997

Własności

Biała, krystaliczna substancja o gęstości 2,13 i tt. 318,4 °C, chciwie pochłaniająca z powietrza CO_2 i H_2O, silnie żrąca. Wrze w temp. 1388 °C (obli-

[1] Kariakin i Angielow, str. 372.

czone). Łatwo rozpuszcza się w wodzie [1] i alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze. Nasycony roztwór wodny zawiera [2]:

w temp., °C	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0	120,0	140,0
NaOH, %	50,8	52,02	56,44	64,09	75,8	77,4	78,9	80,5

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 4328-48			B.D.H.	Merck		ZN-61/MPCh/Sch-projekt	
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Analyse rein	zur Analyse reinst	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość NaOH min., %	95	95	94	97	98	99	98	98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) węglan sodowy (Na_2CO_3)	1	2	4	2,0	1,5	1,0	1,2	1,5
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,025	0,01	0,005	0,0005	0,005	0,06
3) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,03	0,005	0,003	0,0005	0,003	0,005
4) kwas krzemowy (SiO_2)	0,01	0,02	0,1	0,01	0,01	0,005	0,01	0,05
5) fosforany (PO_4)	0,003	0,005	0,01	0,001	0,002	0,0005	0,002	0,005
6) azot ogólny (N)	0,001	0,001	0,001	[3]	0,0005	0,0003	0,0005	0,0007
7) metale ciężkie (Ag)	0,003	0,003	0,003	0,001	0,0005[4]	0,0005[4]	0,001(Pb)	0,002
8) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001	0,0005	0,0025	0,05
9) substancje strącalne NH_4OH (R_2O_3)	0,01	0,02	0,1					
10) glin (Al)				0,005	0,0015	0,001	0,0015	—
11) wapń (Ca)	0,012	0,024	0,06		0,002	—		
12) cynk (Zn)				0,002				
13) potas (K)				0,05				
14) arsen (As)				0,0001				

Otrzymywanie [5]

1) 4 cz. Na_2CO_3 (cz.) rozpuszcza się w 16 cz. wody w naczyniu żeliwnym i ogrzewa do wrzenia. Równocześnie przyrządza się wapno gaszone o konsystencji rzadkiej papki z 1 cz. CaO i 4 cz. wody. Małymi porcjami dodaje się je do roztworu Na_2CO_3 dopóty, dopóki próbka przesączonej cieczy nie będzie już burzyć się po dodaniu HCl. Mieszaninę pozostawia się, a gdy osad opadnie, zlewa przezroczystą ciecz znad osadu $CaCO_3$ i szybko odparowuje w srebrnej parownicy do gęstości 1,33 (ok. 30-proc. roztwór NaOH gatunku cz.).

2) Roztwór NaOH gatunku cz. można także otrzymać wlewając do roztworu $Ba(OH)_2$ roztwór Na_2SO_4 dotąd, aż przesączona próbka cieczy po zakwaszeniu HCl nie będzie dawać osadu z Na_2SO_4, a tylko nieznaczne zmętnienie z $BaCl_2$. Dalsze postępowanie jak w metodzie 1.

[1] Poradnik, str. 194; gęstość (d^{15}) roztworów wodnych NaOH, str. 133.

[2] Wg Pickeringa, p. Gmelin, Nr systematyczny **21** (Na), str. 215. Nasycone roztwory wodne NaOH są w równowadze w temp. 5,2 do 12,2 °C z $NaOH \cdot 2H_2O$, w temp. 12,2 do 62,3 °C z $NaOH \cdot H_2O$. W wyższych temp. krystalizuje sól bezwodna, w temp. niższych od 5 °C można otrzymać cały szereg wodzianów (do $NaOH \cdot 7H_2O$).

[3] Azotanów (NO_3) do 0,002% i soli amonowych (NH_4) do 0,001%.

[4] Jako Pb.

[5] Kariakin i Angiełow, str. 376.

3) W celu przyrządzenia roztworu, praktycznie nie zawierającego węglanów, rozpuszcza się handlowy NaOH w takiej samej ilości wody (roztwór 50-proc.) w butelce zamkniętej gumowym korkiem i pozostawia na dobę. Przezroczysty roztwór zlewa się znad osadu Na_2CO_3 i rozcieńcza świeżo przegotowaną wodą do pożądanego stężenia.

4) W celu przyrządzenia 0,1 n roztworu NaOH, zupełnie nie zawierającego węglanów, np. do analizy objętościowej, 2—3 g czystego, metalicznego Na, po oczyszczeniu z powierzchniowej warstwy tlenków i zważeniu pod naftą, stopniowo dodaje się do zlewki ze 100 ml alkoholu. Po rozpuszczeniu się Na, roztwór przelewa się do kolby miarowej poj. 1 l i uzupełnia przegotowaną wodą do kreski.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość NaOH i węglanów. Do 20 ml roztworu A (p. próba 2) daje się 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i miareczkuje 1 n HCl używając fenoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = 0,0400 g NaOH. Następnie dodaje się roztworu błękitu bromofenolowego i dalej miareczkuje 1 n HCl. 1 ml 1 n HCl = 0,0530 g Na_2CO_3.

2. Roztwór. 50 g NaOH szybko odważa się (z dokładnością do 0,1 g), rozpuszcza w wodzie nie zawierającej CO_2 i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być przezroczysty i bezbarwny i jako *roztwór A* służy do dalszych oznaczeń.

3. Chlorki. 10 ml roztworu A rozcieńcza się 35 ml wody i dodaje 6 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie może być intensywniejsza niż w 50 ml wody zawierającej 0,1 mg Cl^-, do której dodano 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$.

4. Siarczany. 50 ml roztworu A rozcieńcza się 50 ml wody, dodaje 27 ml 5 n HCl i 2 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Azotany. Do 10 ml roztworu A dodaje się ostrożnie 1 ml stęż. H_2SO_4, chłodzi, dodaje 1 ml roztworu karminu indygowego (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie może zniknąć całkowicie.

6. Fosforany. 20 ml roztworu A w platynowej parownicy zobojętnia się 5 n H_2SO_4 (ok. 10 ml), dodaje jeszcze 2 ml tego kwasu i rozcieńcza do 40 ml (B). Do 20 ml roztworu B (resztę zachować do następnej próby) dodaje się 2 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml obu odczynników na fosforany (str. 150) i zostawia na 10 min w łaźni wodnej o temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w 21 ml wody zawierającej 0,01 mg PO_4^{3-}, do której dodano 3 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml obu odczynników na fosforany i którą przez 10 min ogrzewano w łaźni o temp. 60 °C.

7. Krzemiany. Do 1 ml roztworu B (p. próba 6) dodaje się 20 ml wody, 1 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-} (str. 150) i umieszcza na 10 min na łaźni o temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie, nie może być ciemniejsze niż w 21 ml wody zawierającej 0,005 mg SiO_2, do której dodano 1 ml 5 n H_2SO_4, po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-} i którą przez 10 min ogrzewano do temp. 60 °C.

8. Żelazo. Do 10 ml roztworu A dodaje się 7 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi i postępuje dalej jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (str. 681) zaczynając od wyrazów „dodaje 1 kroplę..."

9. Metale ciężkie. Do 20 ml roztworu A dodaje się 12 ml 5 n HCl, ogrzewa do wrzenia, chłodzi, dodaje 10 ml wody i 10 ml 5 n NH_4OH i postępuje dalej jak przy badaniu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ zaczynając od wyrazów „i przepuszcza H_2S..."

10. Glin. Do 10 ml roztworu A dodaje się 10 ml 5 n CH_3COOH i 1 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Dalej postępuje się jak przy badaniu $KHSO_4$ (bezw.) zaczynając od wyrazów „Przyrządza się..." (str. 607).

11. Cynk. Rozpuszcza się 20 g NaOH w 100 ml wody i roztwór dzieli się na 2 równe części. Jedną część poddaje się badaniom polarograficznym w zakresie

—0,9 do —1,4 V. Do drugiej części dodaje się 0,2 mg Zn^{2+} i w ten sam sposób bada. Wysokość fali otrzymanej w pierwszej części roztworu nie może być większa od wzrostu wysokości fali otrzymanej w drugiej części.

12. Potas. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

13. Amon. 10 ml roztworu A rozcieńcza się 40 ml wody i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia 50 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+, do której dodano 2 ml odczynnika Nesslera.

14. Arsen. Do 50 ml roztworu A dodaje się 20 ml stęż. HCl (zawierającego 3,3 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 1 l) i kilka kropli 33-proc. $SnCl_2$ i oznacza As, jak podano w opisie badania Zn. Plama powinna odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

Sodowy wolframian

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$

Natrium wolframicum — Вольфрамовокислый натрий, Вольфрамат натрия — Sodium tungstate — Natriumwolframat

C. cz. 329,86

Własności

Bardzo cienkie, błyszczące blaszki lub biały proszek krystaliczny o gęstości 3,26 (17,5 °C) wietrzejący na suchym powietrzu. Ogrzewany do temp. 100 °C traci wodę krystalizacyjną. Topi się w temp. 698 °C. 1 cz. $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się w 1,1 cz. wody (21 °C) lub 0,81 cz. wody (100 °C). Nie rozpuszcza się w alkoholu, CS_2.

Gęstość roztworów wodnych Na_2WO_4 [1] jest następująca:

% wag.	d_4^{20}	% wag.	d_4^{20}	% wag.	d_4^{20}
1	1,0074	10	1,0944	26	1,28 2
2	1,0166	14	1,1372	30	1,3444
4	1,0354	18	1,1833	34	1,4084
6	1,0546	22	1,2328	38	1,4782
8	1,0742				

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-54/MPCh/BP-211		BTU 4-02-48[1]		B.D.H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość głównego składnika min., %	99,0	98,0	99	98	99	
Woda maks., %	12,0	12,0			10,5—11,5	12
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) wolna zasada (NaOH)	0,2	0,4			0,5 ml N/1 %	0,1
2) wolny kwas					0,1 ml N/1 %	
3) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,1	0,5		0,005
4) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,003
5) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,01	0,08	0,01	0,01
6) azot całkowity (N) albo azotany (NO_3)	0,001	0,002			0,002	0,001
i amon (NH_4)					0,0005	0,0007
7) metale ciężkie i Fe (Pb)	0,001	0,003	0,001	0,01		0,001
8) molibden (Mo)	0,01	0,03			0,04	0,01

[1] Kariakin i Angiełow, str. 374.

Otrzymywanie

1) Do 20-proc. NaOH dodaje się[1] H_2WO_4 w nadmiarze i ogrzewa, mieszając w ciągu 4 godz. Mieszaninę pozostawia się na 2—3 dni w ciepłym miejscu, co pewien czas mieszając. Roztwór sączy się przez lejek z dnem z porowatej masy szklanej, odparowuje do początku krystalizacji i chłodzi na lodzie. Kryształy (cz.) suszy się bibułą. Z ługu pokrystalicznego można otrzymać jeszcze dużą porcję kryształów, lecz mniej czystych.

2) Ponieważ substancję tę można przekrystalizować z wody, dlatego przez kilkakrotną krystalizację można otrzymać produkt zupełnie czysty[2]. W ten sposób można oczyszczać mniej czysty produkt handlowy.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Na_2WO_4. 0,4 g wyprażonego preparatu (p. próba 2) rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 3 ml 1 n HCl i 10 ml 0,1n H_2SO_4, miesza, dodaje 25 ml roztworu benzydyny (2,5 g w 6 ml 5 n HCl i 94 ml wody), po upływie 5 min sączy, przemywa rozc. roztworem benzydyny (1 cz. : 15 cz. wody), suszy, praży i waży (WO_3).

Masa $WO_3 \cdot 1{,}267$ = masa Na_2WO_4 (powinno być co najmniej 99,0%).

2. Straty prażenia. Praży się 1 g preparatu. Ubytek masy powinien wynosić od 105 do 115 mg.

3. Roztwór (substancje nierozp.). Rozpuszcza się 25 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

4. Kwasowość lub zasadowość. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody nie zawierającej CO_2 i miareczkuje 0,02 NaOH lub 0,02 n HCl do pH 9,0. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,1 ml 0,02 NaOH lub 0,5 ml 0,02 n HCl.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 2 g preparatu i 2 g kwasu cytrynowego w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Opalescencja nie powinna być większa niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

6. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu i 1 g kwasu cytrynowego w 40 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HCl i 10 ml 0,5 n $BaCl_2$. Po 24 godz nie powinien powstać osad ani zmętnienie.

7. *Azotany.* Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 1 ml roztworu indyga (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4, ogrzewa do wrzenia i odstawia na 5 min. Roztwór powinien mieć wyraźny odcień zielony w porównaniu z zabarwionym na żółto roztworem, przyrządzonym w ten sam sposób, lecz bez dodania roztworu indyga.

8. Amon. Do roztworu 2 g preparatu w 50 ml wody dodaje się 1 ml 5 n NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia 50 ml wody, zawierającej 0,01 mg NH_4^+, do której dodano te same ilości NaOH i odczynnika Nesslera.

9. Molibden. 0,2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i w tym roztworze rozpuszcza nie ogrzewając 0,5 g ksantogenianu potasowego ($C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$). Dodaje się 10 ml $CHCl_3$ i energicznie mieszając, kroplami 5 n H_2SO_4 (1—2 ml), dopóty, dopóki nie ustanie dalsze strącanie się w warstwie górnej. Dla porównania przyrządza się roztwór 0,08 mg Mo (w postaci molibdenianu) w 10 ml wody, dodaje 1—2 krople 5 n NaOH, 0,5 g $C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$ i postępuje dalej jak z badanym preparatem. Zabarwienie warstwy chloroformowej w badanym roztworze nie może być ciemniejsze niż w roztworze porównawczym.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 374.
[2] J. Eltzbacher, p. Gmelin, Nr systematyczny **54** (W), str. 216.

Sodowy wolframiano-fosforan

$Na_2H_5[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$[1])

(Dwunastowolframianofosforan sodowy)

Natrium phosphowolframicum — Фосфорновольфрамовокислый натрий — Sodium phosphotungstate — Phosphorwolframsaures Natrium

C. cz. bezw. soli 2960,2

Własności

Drobne, białe kryształy o gęstości 4,722, wietrzejące na powietrzu, w wodzie dobrze rozp. (roztwór nasycony w temp. 20 °C zawiera 47,39% bezw. soli), a jeszcze lepiej w alkoholu. Gęstość roztworów wodnych [2]) jest następująca:

% bezw. soli	d_4^{20}	% bezw. soli	d_4^{20}	% bezw. soli	d_4^{20}
5	1,044	25	1,262	45	1,613
15	1,143	35	1,414		

Wymagania techniczne

Gatunek	MITY 4295-53[2])			B.D.H.[3])
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)
Zawartość WO_3 min., %	87	86,8	86,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,003	0,005	0,01	
2) chlorki (Cl)	0,008	0,01	0,02	0,02
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,03	0,02
4) azotany (NO_3)				0,004
5) sole amonowe (NH_4)	0,005	0,005	0,01	
6) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,003	0,005	0,003
7) żelazo (Fe)				0,002

Otrzymywanie [2] [4]

100 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ch. cz.) i 15 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (ch. cz.) rozpuszcza się w 400 ml gorącej wody i do tego roztworu cienkim strumieniem wlewa się 100 ml HCl (ch. cz.; 1,19). Początkowo strąca się żółty osad WO_3, który następnie przy dalszym dodawaniu HCl rozpuszcza się. Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej dopóty, dopóki jego objętość nie zmniejszy się do połowy, i powoli chłodzi. Kryształy odsącza się i przekrystalizowuje, przez rozpuszczenie 100 g otrzymanej soli w 200 ml gorącej wody, odparowanie do pojawienia się kryształów na dnie parownicy i powolne ochłodzenie. Gdyby

[1]) Wg Gmelina, (Nr systematyczny **54** (W), str. 366) *n* wynosi 11.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 412.
[3]) Skład przybliżony 2 $Na_3PO_4 \cdot 24WO_3 \cdot H_2O$.
[4]) P. też A. W. Rokowski i E. A. Nikitina: *Ż. obszcz. Chim.* **1**, 240 (1931); ref. *Chem. Zentr.* **1932**, I, 204.

w czasie odparowywania roztwór zabarwił się na niebiesko, dodaje się 0,5—1 ml wody bromowej lub kroplami 3-proc. H_2O_2 do odbarwienia się roztworu. Odsączone kryształy suszy się w parownicy szklanej w temp. nie przekraczającej 35—40 °C. Otrzymuje się preparat ch. cz.

U w a g a. *W czasie otrzymywania tego preparatu należy starannie zabezpieczyć się przed możliwością zanieczyszczenia go pyłem, substancjami org. lub amoniakiem (tzn. powietrze nie może zawierać tych zanieczyszczeń).*

Solny kwas

HCl

Acidum hydrochloricum (a. muriaticum) — Соляная кислота, хлористоводородная кислота — Hydrochloric acid — Salzsäure

C. cz. 36,461

Własności

Gazowy HCl jest bezbarwnym, duszącym gazem, dymiącym na powietrzu. Tt. —111,7 °C, tw. —85,2 °C, temp. kryt. +51,3 °C. Gęstość w temp. wrzenia wynosi 1,189 g/ml. W wodzie rozpuszcza się bardzo dobrze [1]: w 1 obj. wody rozpuszcza się 525 obj. gazowego HCl w temp. 0 °C; Roztwory wodne HCl [2] to *kwas solny*. 20,24-proc. HCl jest azeotropem wrzącym w temp. 110 °C. Bardziej stężone roztwory dymią na powietrzu. Jest mocnym kwasem.

Gazowy HCl rozpuszcza się dobrze w alkoholu metylowym i etylowym, eterze, gorzej w benzenie, a jeszcze mniej w $CHCl_3$. Można go zbierać nad Hg lub H_2SO_4. Drażni błony śluzowe i wywołuje kaszel.

Wymagania techniczne

	PN-62/C-80000		GOST 3118-46			B.D.H.	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość HCl min., %	36,0	36,0	35,0÷38,0			35,4	36,4
d^{20}	1,18	1,18	1,174÷1,1885			1,18	1,19
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nielotne	0,001	0,002	0,001	0,002	0,01	0,001	0,0005
2) siarczany (SO_4)	0,0002	0,0005	0,0002	0,0005	0,002	0,0003	0,0002
3) kwas siarkawy (SO_3)			0,0006	0,001	0,002		0,0005
4) wolny chlor (Cl_2)	0,0005	0,0005	0,0002	0,0002	0,001	0,0002	0,0001
5) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,0005	0,0002	0,0005	0,001	0,0002	0,0003
6) żelazo (Fe)	0,0001	0,0005	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,0005	0,0001	0,00007
7) arsen (As)			$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
8) Amon (NH_4)							0,0003

[1] Poradnik, str. 217 i 218.

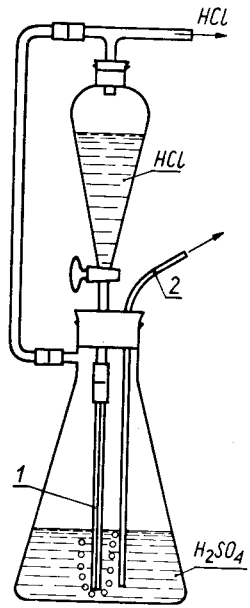
[2] Istnieje prosty, przybliżony związek między stężeniem HCl i gęstością: mnożąc pierwsze dwa znaki dziesiętne przez 2 otrzymuje się stężenie HCl. Np. HCl (1,12) zawiera $12 \cdot 2 = 24\%$ HCl. Gęstość roztworów wodnych HCl p. Poradnik, str. 119.

Otrzymywanie

a) g a z o w e g o HCl

1) Z NaCl i H_2SO_4. Do 1 cz. NaCl (cz. d. a.) w kolbie, z której usunięto powietrze, wlewa się 1,7 cz. H_2SO_4 (cz. d. a) uprzednio rozcieńczonego wodą w ilości 1/6—1/4 masy kwasu. Gdy ustaje początkowo burzliwe wydzielanie się HCl, mieszaninę podgrzewa się. Otrzymany HCl przepuszcza się przez płuczkę z niewielką ilością wody i suszy za pomocą stęż. H_2SO_4 (do suszenia nie można użyć P_2O_5, gdyż tworzy się wtedy lotny $POCl_3$). Niewielkie ilości powietrza i tlenków siarki można usunąć przez frakcyjną destylację.

2) Zamiast NaCl można użyć NH_4Cl w postaci kostek. HCl można otrzymać w aparacie Kippa. Ponieważ H_2SO_4 rozpuszcza duże ilości HCl i może je nagle wydzielić silnie się przy tym pieniąc, aparatem nie należy wstrząsać. Można



Rys. 26. Aparat do wywiązywania gazowego HCl (*Inorganic Syntheses*, t. III, str. 14, rys. 2)

też zastosować urządzenie zapobiegające przedostaniu się piany do rurki odprowadzającej.

3) Równomierny strumień HCl otrzymuje się przez wkraplanie stęż. H_2SO_4 do stęż. HCl lub odwrotnie. Na rys. 26 przedstawiono jeden z aparatów służących do tego celu[1]. Kwas solny spływa rurką kapilarną 1, którą przed uruchomieniem aparatu należy wypełnić kwasem. Gdy do stęż. H_2SO_4 spłynie taka sama objętość stęż. HCl, należy H_2SO_4 zastąpić świeżym kwasem. Do

[1] Inorganic Syntheses, t. III, str. 14; inne aparaty, p. np. Inorganic Syntheses, t. I, str. 148 i 149 oraz t. III, str. 131; Brauer, t. I, str. 257.

usunięcia użytego kwasu służy rurka 2, którą łączy się z drugą kolbą próżniową. Jeśli uprzednio usunie się z aparatu powietrze, można otrzymać HCl, zawierający jedynie ślady powietrza. Ślady tlenu można usunąć przepuszczając HCl przez płuczki z 15-proc. $TiCl_3$ i susząc za pomocą stęż. H_2SO_4. Gdy potrzebny jest strumień HCl przez dłuższy czas, można użyć aparatury W. Seidla lub Żywowa [1]. W aparaturze Seidla do kolumny, wypełnionej kulkami szklanymi o średnicy od 2 mm u dołu kolumny do 5 mm u góry, wpływa dwoma rurkami równocześnie stęż. HCl i stęż. H_2SO_4. Zużyty kwas odpływa rurką umieszczoną u dołu kolumny.

4) Metodę 3 można połączyć z metodą 1. W tym celu kolbę Woulffa napełnia się do 1/3 wysokości chlorkiem sodowym, który zalewa się stęż. HCl, tak aby poziom cieczy był o 5 cm ponad warstwą soli. Do tej mieszaniny powoli wkrapla się stęż. H_2SO_4. Gazowy HCl oczyszcza się jak wyżej.

b) roztworu HCl

1) Oczyszczanie techn. HCl. Kwas solny destyluje się do odbieralnika, zawierającego wodę destylowaną. Najpierw destyluje gazowy HCl, a następnie azeotrop (20-proc. HCl). Gdy w kolbie destylacyjnej pozostanie tylko 10% pierwotnej objętości, przerywa się destylację.

Przed destylacją można do HCl dodać nieco roztworu $FeSO_4$ w celu związania wolnego Cl_2.

2) W celu otrzymania [2] kwasu solnego cz. d. a. rozcieńcza się wodą „czysty" HCl tak, aby jego stężenie wynosiło 20%, kilka razy zagotowuje z małymi ilościami $KMnO_4$ w celu usunięcia bromu i jodu, a następnie destyluje stosując chłodnicę kwarcową.

Aby otrzymać kwas bardziej stężony, można z połowy otrzymanego kwasu oddestylować gazowy HCl (p. metoda 3) do drugiej części kwasu.

3) Kwas solny o czystości ch. cz. otrzymuje się wg Polańskiego [3] w następujący sposób. Gazowy HCl, otrzymywany z techn. HCl za pomocą stęż. H_2SO_4, przepuszcza się przez płuczkę z czystym HCl (1,19), następnie przez kolumnę z węglem aktywowanym, przez porcelanową rurę wypełnioną węglem aktywowanym, podgrzewanym do temp. 250—300 °C i przez kolbę zawierającą HCl (1,19; ch. cz.) i węgiel aktywowany. W celu zatrzymania porywanych kropel cieczy, gaz przechodzi jeszcze przez chłodnicę zwrotną i kolumnę z węglem aktywowanym, a następnie przez szereg płuczek z wodą. Rurkę odpływową ostatniej płuczki łączy się ze słabo ssącą pompką wodną.

Aparatura może pracować przez kilka miesięcy bez zmiany węgla i dostarcza 3—5 kg kwasu ch. cz. na dobę.

Badanie czystości stęż. HCl (1,19) (wg E. Mercka)

1. Zawartość HCl. 3 g kwasu rozcieńcza się 50 ml wody i miareczkuje 1 n KOH w obecności oranżu metylowego. 1 ml 1 n HCl = 0,03646 g HCl.

2. Substancje nielotne. 168 ml (= 200 g) kwasu odparowuje się w parownicy platynowej do sucha. Osadu może być maks. 1 mg.

3. Kwas siarkowy. 16,8 ml kwasu i 0,5 g bezw. Na_2CO_3 odparowuje się w parownicy platynowej do sucha, pozostałość rozpuszcza w 10 ml wody, ewentualnie

[1] P. np. Kariakin i Angiełow, str. 284.
[2] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 257.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 285.

zobojętnia i sączy. Dodaje się 0,2 ml 25-proc. HCl, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej. W tym celu 0,5 g bezw. Na_2CO_3 rozpuszcza się w 5 ml wody, zobojętnia 25-proc. HCl, dodaje jeszcze 0,2 ml HCl, zagotowuje, chłodzi, dodaje $4 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}, rozcieńcza do 15 ml dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz.

4. Kwas siarkawy. Do 40 ml wody dodaje się 0,25 ml 0,01 n J_2 i 1 ml roztworu skrobi, a następnie 12,6 ml badanego kwasu. Po zamieszaniu ciecz nie powinna się odbarwić.

5. Wolny chlor. 8,4 ml kwasu dodaje się do 16 ml wody i 0,2 ml roztworu ZnJ_2 i skrobi (str. 24) i wstrząsa. W ciągu 10 min nie powinno się pojawić niebieskie zabarwienie.

6. Metale ciężkie. 4,2 ml kwasu odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 15 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie roztworu powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $1,5 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

7. Żelazo. 8,4 ml kwasu odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 14 ml wody i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $7 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

8. Arsen. 21 ml kwasu rozcieńcza się wodą do 250 ml. W aparacie do oznaczania As (str. 244, aparat wg „AnalaR" standards) wytrząsa się 25 g Zn, wytrawionego uprzednio 16-proc. H_2SO_4, przemytego i wysuszonego, z 2 ml 2-proc. $CuSO_4$ dopóty, dopóki Zn nie będzie miał jednolicie czarnego zabarwienia, dodaje 20 ml przyrządzonego roztworu kwasu, 25 ml wody i 15 ml 16-proc. H_2SO_4 i po 1 godz obserwuje zabarwienie papierka bromortęciowego. Powinno ono być słabsze niż w próbie, do której zamiast HCl użyto $2 \cdot 10^{-6}$ g As (wg wymagań z 1962 r. należałoby użyć albo $1 \cdot 10^{-7}$ g As albo odpowiednio większej ilości badanego HCl).

Sód

Na

Natrium — Натрий — Sodium — Natrium

C. at. 22,9898

Własności

Srebrzystobiały, miękki jak wosk (w temp. pokojowej) metal o gęstości 0,9725 (0 °C). Krystalizuje w układzie regularnym. Topi się w temp. 97,83 °C (dla wielokrotnie przedestylowanego w próżni przyjmuje się 97,90 °C); wrze w temp. 883 °C, chociaż zaczyna parować w znacznie niższych temp. (prężność pary 1 mm Hg osiąga już w temp. 440 °C). W suchym powietrzu w temp. pokojowej pokrywa się warstewką tlenku, nie zapalając się. Zapala się po ogrzaniu do temp. topnienia i pali jasnożółtym płomieniem. Z wodą reaguje energicznie, topiąc się przy tym i wydzielając H_2. W większych ilościach lub drobno sproszkowany eksploduje w zetknięciu z wodą. Reaguje bezpośrednio z halogenami i fosforem. Redukuje szerek tlenków metali. Rozpuszcza się w rtęci tworząc amalgamat, oraz w ciekłym NH_3 dając niebieski roztwór. Reaguje z alkoholem, tworząc alkoholan.

Przechowuje się pod naftą lub olejem parafinowym (wazelinowym).

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1962)	PN-54/C-80069[1]	TY MXП-1664-50[2]		Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość Na min., %			99,9	99,8	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) chlorki (Cl)	0,002	0,004	0,005	0,01	0,0015
2) siarczany (SO_4)	0,002	0,004	0,005	0,01	0,002
3) azot ogólny (NH_4)	0,002	0,005			0,002(N)
4) fosforany (PO_4)					0,0005
5) kwas krzemowy i substancje strącalne NH_4OH			0,005	0,08	
6) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,004	0,005	0,007	0,001
7) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,005	0,01	0,001
8) wapń (Ca)			0,05	0,1	
9) potas (K)			wg przep.[3]		

Otrzymywanie

1) Sód można otrzymać[4] przez ogrzewanie mieszaniny Na_2MoO_4 (lub Na_2WO_4) z 4 cz. wag. Zr w postaci proszku. Sód wydziela się po ogrzaniu do temp. 550 °C (względnie 450 °C). Uzyskuje się preparat wolny od tlenków z wydajnością prawie ilościową (lub 80%).

2) Bardzo czysty sód, nie zawierający nawet gazów uzyskuje[4] się przez rozkład w wysokiej próżni NaN_3 w temp. 275 °C. Sposób otrzymywania taki sam jak przy otrzymywaniu cezu z tym, że do rozkładu bierze się 10—12 g NaN_3.

3) Sproszkowany sód. a) W kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się[5] Na pod warstwą ksylenu do momentu, gdy ksylen będzie energicznie wrzał, po czym kolbę zamyka się korkiem, obwija ręcznikiem lub ścierką i silnie wstrząsa. Uzyskuje się Na w postaci ziarenek lub pyłu, bardzo aktywnego. Stopień rozdrobnienia zależy od mocy wstrząsania. W ten sposób można jednorazowo przerobić 50—60 g Na w ciągu krótkiego czasu. Pył Na nie przylega do ścian kolby i można go zmyć ksylenem do drugiego naczynia. Ksylen można usunąć przez dekantację i zastąpić np. eterem.

b) 100 g Na dodaje się[5] do 6-krotnej ilości stopionej parafiny, którą następnie ogrzewa się do temp. 120—125 °C. Wstrząsając silnie zawartością kolby przez 10 min można rozbić stopiony sód na kuleczki o średnicy 0,1—0,2 mm. Większą część ciekłej parafiny można usunąć przez dekantację, a resztę przez mycie ciepłą ligroiną (50 °C).

---

[1] Wg RN-59/MPCh/-1430 techn. Na gatunku I powinien wykazywać alkaliczność ogólną (Na) co najmniej w 99,5%, zawierać 98,5% aktywnego Na, potasu do 0,5%, żelaza do 0,02%, metali ciężkich wg przepisu i wykazywać ciągliwość wg przepisu. Wymagania dla gatunku II różnią się tylko zawartością potasu: do 1,0%. Takie same są wymagania wg GOST 3273-55 dla techn. sodu gatunku A i B.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 359.

[3] 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml alkoholu, dodaje 15 ml wody, zobojętnia HNO_3 (1,4) i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Do pozostałości dodaje się 10—15 ml wody i znowu odparowuje do sucha: Pozostałość rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 5 ml świeżo przyrządzonego 20-proc. $Na_3Co(NO_2)_6$, miesza i pozostawia na 18—20 godz. Nie powinno się zaobserwować żółtego osadu.

[4] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 847.

[5] Vanino, t. I, str. 312.

4) Amalgamat sodu. Amalgamat sodu może być ciekły w pokojowej temp. lub stały (2,5% lub więcej Na). Zupełnie ciekły jest [1] 0,5-proc. amalgamat w temp. 0 °C, 1,0-proc. w temp. 50 °C, 1,5-proc. w temp. 100 °C, 2-proc. w temp. 130 °C, 2,5-proc. w temp. 156 °C, 3-proc. w temp. 250 °C, a 4-proc. w temp. 320 °C. Dopiero ogrzanie do tej temp. pozwala otrzymać jednorodny amalgamat.

W celu otrzymania amalgamatu [1] niskoprocentowego (np. 1-proc.) tnie się 11,5 g oczyszczonego Na na kostki o krawędzi 5 mm, które za pomocą ostro zakończonego pręcika szklanego wprowadza się na dno kolby zawierającej 1150 g (85 ml) rtęci uprzednio ogrzanej do temp. do 30—40 °C. Pręcik szklany jest wetknięty w krążek kartonowy, którym przykrywa się kolbę, żeby uniknąć rozpryskiwania się Hg. Reakcja jest gwałtowna, z pojawieniem się płomienia (*wyciąg, okulary ochronne i rękawiczki!*).

Inny sposób: 3,5 g Na topi się w stożkowej kolbie (o poj. 250 ml) pod warstwą oleju wazelinowego grubości 1—3 cm, a następnie z wkraplacza szybko wlewa się 340 g (25 ml) Hg. Aby rtęć nie rozpryskiwała się, kolbę przykrywa się krążkiem kartonu z otworem na rurkę wkraplacza. Dodanie pierwszych kropli wywołuje najbardziej burzliwą reakcję. Po wlaniu rtęci zamyka się kolbę korkiem i wstrząsa, aż znikną kawałki stałego amalgamatu. Szybko chłodzi się, olej zlewa i amalgamat przemywa bezw. benzenem lub ligroiną.

Zamiast oleju wazelinowego można użyć toluenu [2]. Sód ogrzewa się z 25 ml toluenu w kolbce zamkniętej korkiem, w którym osadzono wkraplacz z Hg. Gdy Na stopi się, usuwa się płomień i wlewa Hg kroplami. Po ustaniu burzliwej reakcji dodaje się więcej toluenu i Hg można wlewać szybciej. Amalgamat ogrzewa się do stopienia, przelewa do kulistej kolby i wstrząsa, aż skrzepnie. Uzyskuje się preparat drobno granulowany.

W celu otrzymania większej ilości np. 10-proc. amalgamatu [3] ogrzewa się w żelaznym kotle np. 3 kg rtęci do temp. 150—200 °C (*wyciąg, okulary i rękawiczki!*) i możliwie szybko wprowadza do niej 300 g Na w kawałkach po 5 g. Po wprowadzeniu każdego kawałka Na pojawia się płomień. Ciekły amalgamat wylewa się na żelazną blachę, po skrzepnięciu kruszy na kawałki i przechowuje w szczelnie zamkniętym słoju, najlepiej pod warstwą obojętnego rozpuszczalnika (naftą, benzyną, olejem wazelinowym itp.). Można też przechowywać w zatopionych rurkach szklanych (w atmosferze H_2 lub N_2).

5) Stop z ołowiem [4]. Z innych stopów sodu należy wymienić jeszcze stopy z Pb. Można je otrzymać np. przez elektrolizę stopionych soli sodu z ciekłym ołowiem jako katodą, przez stopienie Na z Pb w atmosferze obojętnej lub pod warstwą obojętnego rozpuszczalnika, ogrzewanie Na z solą Pb lub Pb z solami sodowymi.

---

[1] A. F. Ałabyszew, K. J. Graczew, S. A. Zarieckij i M. F. Łantratow; Natrij i Kalij, str. 52, Goschmizdat, Leningrad 1959.

[2] R. R. Read i C. Lucarini: *Ind. Eng. Chem.* **17**, 480 (1925).

[3] Kariakin i Angiełow, str. 363.

[4] Np. J. T. Baker oferuje 10-proc. stop pod nazwą „Safe-Na". Stosowany jest do suszenia rozpuszczalników i syntezy organicznych związków Pb. Można go użyć bezpośrednio ze słoja.

Oczyszczanie [1] **i przechowywanie**

1) W celu oczyszczenia Na, który w czasie przechowywania w nafcie pokrył się warstewką tlenków, wkłada się kawałek Na do mieszaniny złożonej z 3 cz. nafty i 1 cz. alkoholu amylowego i trze szmatką nawiniętą na pręcik szklany dopóty, dopóki metal nie nabierze srebrzystego połysku. Wówczas przenosi się go do nafty zawierającej 5% alkoholu amylowego, a w końcu myje oczyszczoną naftą zawierającą 0,5—1% alkoholu amylowego. Po pewnym czasie metal pokrywa się żółtą warstewką amylanu sodowego, który łatwo usunąć za pomocą bibuły filtracyjnej.

2) Aby Na można było przez długi czas przechowywać w stanie czystym, o srebrzystej powierzchni, topi się Na pod benzyną (tw. 120—150 °C) w temp. 110 °C *(niebezpieczeństwo pożaru!)*, wstrząsa i chłodzi do temp. 80 °C. Skrzepłe krople Na przenosi się do świeżej porcji gorącej (70—80 °C) benzyny, a następnie do stopionej parafiny (60—70 °C). W skrzepłej parafinie można Na przechowywać dowolnie długo. W razie potrzeby topi się parafinę ogrzewając do temp. 60 °C, błyszczące kulki Na przenosi pincetką do benzyny i suszy bibułą filtracyjną.

3) W celu wykorzystania laboratoryjnych resztek Na, wyciska się je bibułą i topi pod warstwą toluenu. Błyszczący metal oddziela się od niestopionych części.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Chlorki. Oczyszcza się metal z powierzchniowej warstewki (po usunięciu nafty). Odważa się 20 g, tnie na małe kawałeczki, które w pewnych odstępach czasu dodaje się do 400 ml wody. Po rozpuszczeniu się metalu roztwór rozcieńcza się do 500 ml (roztwór S).

25 ml roztworu S zobojętnia się HNO_3, dodaje 1 ml nadmiaru kwasu i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,015 mg Cl^-.

2. Azot. 15 ml roztworu S (p. próba 1) rozcieńcza się do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze, do którego użyto 0,01 mg N (0,04 mg NH_4Cl), 2,5 ml roztworu S, 2 ml odczynnika Nesslera i tyle wody, aby całkowita objętość wynosiła 52 ml.

3. Fosforany. 50 ml roztworu S (p. próba 1) zobojętnia się ostrożnie wobec lakmusu 25-proc. H_2SO_4, dodaje jeszcze 5 ml tego kwasu, odparowuje i ogrzewa do pojawienia się obfitych białych dymów. Chłodzi się, pozostałość rozpuszcza w 20 ml wody, sączy i przemywa 5 ml wody. Do przesączu dodaje się po 1 ml z obu odczynników na PO_4^{3-} (str. 397) i ogrzewa przez 10 min do temp. 60 °C. Jeśli pojawi się niebieskie zabarwienie, nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia w roztworze, który w tej samej objętości zawiera 0,01 mg PO_4^{3-}, 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml odczynników na PO_4^{3-}, z którym postąpiono tak samo jak z roztworem badanym.

4. Siarczany. 125 roztworu S zobojętnia się HCl i odparowuje do 90 ml. Dodaje się 0,5 ml HCl i 5 ml 12-proc. $BaCl_2$. Następnego dnia nie powinno zaobserwować się ani zmętnienia, ani osadu.

5. Metale ciężkie. Do 25 ml roztworu S dodaje się ostrożnie 15 ml HCl i 0,02 mg Pb^{2+} (A). Do 75 ml roztworu S dodaje się 15 ml HCl (B). Oba roztwory odparowuje się do sucha, każdy osad rozpuszcza w 30 ml wody, dodaje po 1 kropli fenoloftaleiny, a następnie 0,1 n NaOH do pojawienia się koloru różowego. Dodaje

[1] Kariakin i Angiełow, str. 359.

się po 1 ml 1 n kwasu octowego, rozcieńcza do 40 ml i dodaje po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

6. Żelazo. 25 ml roztworu S zobojętnia się HCl, dodaje 2 ml nadmiaru kwasu i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze zawierającym w tej samej objętości 0,01 mg Fe^{3+}, 2 ml HCl, 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN.

Srebra azotan

$AgNO_3$

(Kamień piekielny, lapis)

Argentum nitricum, lapis infernalis — Азотнокислое серебро, нитрат серебра, ляпис — Silver nitrate — Silbernitrat, Höllenstein

C. cz. 169,87

Własności

Bezbarwne, przezroczyste i duże kryształy lub białe, drobne kryształki. W czystym powietrzu nie zmieniają się pod wpływem światła, ciemnieją jednak w obecności substancji org. (i dlatego pozostawiają czarne plamy na skórze, materiałach itp.). W obecności H_2S ciemnieją i w ciemności. Gęstość ich wynosi 4,352 (19 °C). Topią się w temp. 212 °C, dając żółtawą ciecz, która ochłodzona zestala się na białą, krystaliczną masę. Ogrzane powyżej temp. 444 °C (tw.) rozkładają się z wydzieleniem metalicznego Ag.

W wodzie $AgNO_3$ rozpuszcza się bardzo dobrze: 1 g rozpuszcza się w 0,4 ml zimnej wody, a w 0,1 ml wrzącej wody. Rozpuszcza się także w alkoholu etylowym (1 g w 30 ml zimnego, a w 6,5 ml gorącego) i metylowym, w glicerynie, trudniej w acetonie (1 g w 253 ml) i benzenie, słabo w eterze. Rozp. także w NH_4OH, a prawie nierozp. w stęż. HNO_3.

Odczyn roztworów wodnych[1] i alkoholowych jest prawie obojętny (pH $\approx$ 6). $AgNO_3$ jest *trujący*.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-55/C-80075[2]		GOST 1277-41		B.D.H.	E. Merck
	Cz d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $AgNO_3$ min., %	99,80	99,8	99,80	99,75	99,9	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01		0,005
2) substancje nierozp. w alkoholu					nic[3]	

[1] Gęstość roztworów wodnych, p. Poradnik, str. 151.

[2] Ze zmianami, p. Biuletyn P.K.N. 3/60, poz. 9.

[3] 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 0,5 ml wody i dodaje 20 ml bezw. alkoholu. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

Gatunek	PN-55/C-80075		GOST 1277-41		B. D. H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
3) odczyn	wg przepisu[1])		wg przepisu[1])			
4) chlorki (Cl)					0,0002	0,0005
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,009	0,004	0,006	0,005	0,01
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,001	0,0004	0,0007	0,0005	
7) metale ciężkie (Pb) lub miedź, bizmut, ołów	0,002	0,005	wg przep.[2])		wg przep.[3])	0,0008
8) substancje niestrącalne HCl	0,04	0,06	0,04	0,06		0,05
9) metale alkaliczne i inne (siarczany)					0,05	

Otrzymywanie [4])

1) Z czystego Ag (próby 999). Do roztworu zawierającego 43 ml HNO_3 (1,4; ch. cz.) w 45 ml wody, ogrzanego do temp. 50 °C, stopniowo dodaje się 60 g Ag w postaci wiórów. Po rozpuszczeniu się Ag ciecz sączy się, przesącz odparowuje do początku krystalizacji i mieszając chłodzi. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa dwukrotnie wodą (0 °C) i przesącz wraz z wodą z przemywania stęża. Otrzymaną nową porcję kryształów miesza się z poprzednią, suszy w temp. 110 °C i przechowuje w słoju ze szkła oranżowego. Otrzymuje się ok. 95 g preparatu cz. d. a. (wydajność ok. 90%). Ług pokrystaliczny po drugiej krystalizacji może zawierać Cu i trzeba go oczyścić (p. niżej).

2) Ze stopów Ag i Cu, zawierających jednak mało Cu. Stop rozpuszcza się w 20—40-proc. HNO_3 aż do nasycenia. Z otrzymanego roztworu pobiera się 3 razy więcej roztworu niż wynosi zawartość Cu (np. przy zawartości 3% Cu bierze się 9—10% roztworu) i za pomocą KOH strąca w nim Ag_2O razem z $Cu(OH)_2$. Osad odsącza się, przemywa i miesza z pozostałą resztą roztworu. Miedź strąca się ilościowo w postaci $Cu(OH)_2$, a Ag_2O przechodzi do roztworu. Mieszaninę sączy się, przesącz odparowuje i postępuje dalej jak pod 1. Z osadu można wydzielić Ag jako AgCl i przerobić na Ag metaliczne.

3) Ze stopów zawierających więcej Ag niż Cu. Stop rozpuszcza się w HNO_3, roztwór sączy, odparowuje i poddaje krystalizacji. Kryształy złożone z $AgNO_3$ i $Cu(NO_3)_2$ przemywa się wodą lub, jeśli jest dużo Cu, 5—10-proc. HNO_3. Przemyte kryształy przekrystalizowuje się z gorącej wody. Wydajność mała. Wody z przemywania zawierają dużo Ag.

4) Ze stopów zawierających więcej Cu niż Ag. Kryształy $AgNO_3$, zawierające $Cu(NO_3)_2$ i otrzymane jak w pkcie 3, topi się w parownicy platynowej

---

[1]) Do dwu kolbek daje się po 1 g preparatu, 10 ml wody i po 1 kropli 0,1-proc. czerwieni metylowej. Do jednego roztworu dodaje się 1 kroplę 1 n H_2SO_4. Zabarwienie w kolbce z H_2SO_4 powinno być bardziej różowe.

[2]) 50 g preparatu rozpuszcza się w wodzie w kolbie miarowej poj. 0,5 l, dodaje 0,5 ml HNO_3 (1,15), rozcieńcza wodą do kreski i sączy (tygiel do sączenia Nr. 4). Do 20 ml przesączu dodaje się 5 ml 20-proc. NH_4OH i miesza. Roztwór obserwowany na białym tle nie powinien mieć niebieskiego zabarwienia, a na czarnym tle — nie powinien opalizować. Do porównania bierze się mieszaninę 20 ml przesączu i 5 ml wody.

[3]) 3 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 (brak opalescencji — próba na chlorki), a następnie 10 ml 5 n NH_4OH. Roztwór powinien być bezbarwny i klarowny.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 493.

i utrzymuje przez godzinę w temp. 290—300 °C. W tych warunkach $Cu(NO_3)_2$ rozkłada się, na CuO (i tlenki azotu), podczas gdy $AgNO_3$ prawie nie zmienia się. Po ochłodzeniu stop rozpuszcza się w wodzie, odsącza CuO, przesącz zakwasza HNO_3 i odparowuje do krystalizacji.

U w a g a. *Gdy zawartość Ag jest mniejsza niż 30%, najlepiej po rozpuszczeniu stopu strącić Ag w postaci AgCl i osad po przemyciu zredukować do metalu.*

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $AgNO_3$. 1 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. 50 ml rozcieńcza się do 100 ml, dodaje 10 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml nasyconego na zimno roztworu $NH_4Fe(SO_4)_2$ i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN. 1 ml 0,1 n $NH_4SCN = 0{,}01699$ g $AgNO_3$.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu powinno być mniej niż 1 mg. Roztworu używa się do próby 3.

3. Chlorki. Przesącz z próby 2 rozcieńcza się do 100 ml. Do 50 ml dodaje się 2 ml 9-proc. HNO_3, rozcieńcza do 70 ml i pozostawia na 15 min (roztwór R). Zmętnienie powinno być mniejsze niż w 67 ml wody zawierającej $5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- po dodaniu 2 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

4. Substancje niestrącalne przez HCl. Roztwór R (z próby 3) rozcieńcza się do 180 ml, dodaje 10 ml 25-proc. HCl, mieszając ogrzewa do wrzenia, chłodzi, rozcieńcza do 200 ml i sączy. 100 ml przesączu odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza w 0,1 ml HCl i 10 ml wody, sączy (jeśli potrzeba) i odparowuje do sucha. Osadu po wysuszeniu w temp. 105 °C powinno być mniej niż 2,5 mg. Zachowuje się go do próby 5.

5. Obce metale ciężkie. Osad z próby 4 rozpuszcza się w 0,5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, zobojętnia, rozcieńcza do 20 ml i jeśli potrzeba, sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $2 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+}.

6. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 90 ml wody, dodaje 2 ml 25-proc. HCl, mieszając zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. Do 50 ml przesączu dodaje się 0,2 g bezw. Na_2CO_3, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza w 15 ml wody, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$, rozcieńcza do 20 ml i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

Srebra azotyn

$AgNO_2$

Argentum nitrosum — Азотистокислое серебро, нитрит серебра — Silver nitrite — Silbernitrit

C. cz. 153,88

Własności

Blado żółte, prawie białe, cienkie, igiełkowate kryształy rombowe o gęstości 4,453 (26 °C). Na świetle i na powietrzu czernieją, gdyż powstaje Ag i $AgNO_3$. Ogrzewane rozkładają się w temp. 140 °C. W wodzie słabo rozpuszczalne: w 100 g wody rozpuszcza się 0,28 g $AgNO_2$ w temp. 15 °C, a 1,38 w temp. 60 °C. $I_{AgNO_2} = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$ w temp. 25 °C. W roztworach wodnych

$AgNO_2$ stopniowo rozkłada się na Ag, $AgNO_3$ i tlenki azotu. $AgNO_2$ rozpuszcza się dobrze w NH_4OH i CH_3CN, a nie rozpuszcza w alkoholu.

Wymagania techniczne wg ZN-60/MPCh/N-901

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $AgNO_2$ min., %	99,8	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp.	0,01	0,02
2) siarczany (SO_4)	0,002	0,01
3) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002
4) żelazo (Fe)	0,001	0,005
5) substancje niestrącalne HCl	0,04	0,1

Otrzymywanie [1]

Do ciepłego roztworu, zawierającego 118 g $AgNO_3$ w 550 ml wody, wlewa się ciepły roztwór 50 g $NaNO_2$ w 500 ml wody. Zamiast $NaNO_2$ można użyć KNO_2. Osad zwykle zawiera Ag_2O. W celu oczyszczenia przekrystalizowuje się go z gorącej (70 °C) wody i suszy. Czynności te należy wykonywać przy świetle czerwonym. Wydajność ok. 95%.

Badanie czystości [1]

0,3 g preparatu powinno całkowicie rozpuścić się w 5 ml rozc. HNO_3 jak też i w 5 ml 5 n NH_4OH. Przy ogrzewaniu w probówce nie powinny wydzielać się kropelki wody.

2 g preparatu rozpuszcza się w 5 n HNO_3, rozcieńcza wodą do 100 ml, ogrzewa do wrzenia i dodaje 2 ml HCl. Po ochłodzeniu sączy się i przesącz odparowuje do sucha. Wysuszonej pozostałości nie powinno być więcej niż 0,03%.

Srebra bromek

AgBr

Argentum bromatum — Бромистое серебро, бромид серебра — Silver bromide — Silberbromid, Bromsilber

C. cz. 187,78

Własności

Żółtawe kryształki o gęstości 6,473 (25 °C), topiące się w temp. 434 °C. Na świetle ciemnieją. W wodzie są nierozp. ($I_{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$ w temp. 18 °C), podobnie jak w alkoholu i w większości kwasów. Słabo rozpuszczalne w rozc. NH_4OH, lepiej w stężonym. Dobrze rozp. w roztworach cyjanków alkalicznych, gorzej w roztworach tiosiarczanów alkalicznych, a słabo w roztworach

[1] Wg Kariakina i Angiełowa, str. 492.

$(NH_4)_2CO_3$. 1 cz. AgBr rozpuszcza się w 220 cz. nasyconego roztworu NaCl i 35 cz. nasyconego roztworu KBr.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-884 Cz.	BTY-PY-1088-54[1] Cz.
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w KCN	0,01	
2) substancje rozp. w wodzie	0,015	0,2
3) substancje nierozp. w $Na_2S_2O_3$		wg przep.[2]
4) bromki rozp. (Br)	0,01	
5) azotany (NO_3)		0,002
6) wilgoć	0,05	

Otrzymywanie [1]

Do ogrzanego do temp. 50 °C roztworu 54,4 g $AgNO_3$ w 520 ml wody wlewa się ciepły roztwór 40 g KBr w 160 ml wody. Osad AgBr odsącza się, przemywa wodą i suszy na łaźni wodnej. Wszystkie czynności należy wykonywać przy świetle czerwonym.

Srebra chloran

$AgClO_3$

Argentum chloricum — Хлорноватокислое серебро, хлорат серебра — Silver chlorate — Silberchlorat

C. cz. 191,32

Własności

Białe, tetraedryczne kryształy o gęstości 4,430 (20 °C), topiące się w temp. 230 °C, a rozkładające się w temp. 270 °C na AgCl i O_2. W wodzie dobrze rozp.: 10 g w 100 g w temp. 15 °C, a 50 g w temp. 80 °C. Słabo rozp. w alkoholu.

Należy je chronić przed światłem, przed zetknięciem z substancjami org. i redukującymi, gdyż $AgClO_3$ jest silnym utleniaczem.

Otrzymywanie [3]

Rozpuszcza się 1 mol $AgNO_3$ w 100 ml wody i oddzielnie 1 mol $NaClO_3$ również w 100 ml wody. Oba roztwory ogrzewa się do temp. 85 °C, miesza

[1] Kariakin i Angiełow, str. 494.
[2] 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml 10-proc. $Na_2S_2O_3$. Roztwór powinien być całkowicie przezroczysty.
[3] D. G. Nicholson i Ch. E. Holley, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 4.

ze sobą i chłodzi do temp. 0 °C. W tej temperaturze dekantuje się ciecz znad osadu, do którego wlewa się 50 ml wody ochłodzonej do temp. 0 °C. Osad po odsączeniu zawiera 95,2% $AgClO_3$.

W celu oczyszczenia otrzymany osad rozpuszcza się w 125 ml wody o temp. 90 °C, roztwór chłodzi do temp. 0 °C i odsącza wydzielone kryształy. Kryształy te rozpuszcza się ponownie w 120 ml wody o temp. 90 °C, chłodzi do temp. 0 °C, odsącza kryształy i suszy w eksykatorze. Wydajność ok. 60%, czystość 99,7%.

Srebra chlorek

AgCl

Argentum chloratum — Хлористое серебро, хлорид серебра — Silver chlorate — Silberchlorid, Chlorsilber

C. cz. 143,32

Własności

Biały, bezpostaciowy proszek o gęstości 5,56; topi się w temp. 455 °C i po skrzepnięciu tworzy masę podobną do rogu.

Nierozp. w wodzie ($I_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$ w temp. 25 °C) oraz w rozc. kwasach. Dość dobrze rozpuszcza się w gorącym, stęż. HCl, dobrze w NH_4OH, zwłaszcza w stężonym, w roztworach cyjanków i tiosiarczanów metali alkalicznych oraz węglanu amonowego. Rozpuszcza się nieco w stęż. roztworach NaCl, NH_4Cl i $AgNO_3$. Na świetle ciemnieje.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-54/MPCh/BP-129 Cz. d. a.	ZN-54/MPCh/BP-129 Cz.	PY-419-51[1] Cz.	B.D.H. (Cz.)	Baker An. reag.
Zawartość AgCl min., %				99	99,0
Odczyn wyciągu wodnego	wg przepisu		wg przepisu[2]		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) wilgoć	0,5	1,0			
2) substancje nierozp. w NH_4OH	0,005	0,01			
3) substancje rozp. w wodzie	0,005	0,01	0,02		
4) chlorki rozp. w H_2O (Cl)	0,0005	0,001	0,005		
5) sole amonowe			wg przepisu[3]		
6) azotany (NO_3)				0,05	0,001
7) obce metale					p.[4]

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 499.

[2]) 20 g preparatu wstrząsa się z 200 ml wody i sączy. Przesącz powinien mieć odczyn obojętny wobec lakmusu.

[3]) 5 g preparatu gotuje się z 5 ml 10-proc. NaOH. Wydzielające się pary nie powinny zabarwiać czerwonego papierka lakmusowego na niebiesko.

[4]) Do 0,0005% (Cu), 0,001% (Fe) i 0,005% (Pb).

Otrzymywanie [1]

Do roztworu $AgNO_3$ (cz. d. a.) wlewa się roztwór HCl lub NaCl (cz. d. a.), aż przestanie strącać się osad. Osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 80—90 °C. Czynności te wykonuje się przy czerwonym świetle.

Srebra chromian

Ag_2CrO_4

Argentum chromicum — Хромовокислое серебро, хромат серебра — Silver chromate — Silberchromat

C. cz. 331,73

Własności

Czerwony, bezpostaciowy lub krystaliczny proszek o gęstości 5,625 (20 °C), w wodzie bardzo słabo rozp. (0,0014 g w temp. 0 °C, a 0,008 g w 100 °C w 100 g wody; $J_{Ag_2CrO_4} = 4{,}05 \cdot 10^{-12}$ w temp. 25 °C). Rozp. w HNO_3 i w NH_4OH, bardzo słabo w CH_3COOH.

Otrzymywanie

1) Do roztworu [1] 100 g K_2CrO_4 powoli wlewa się, mieszając, roztwór 170 g $AgNO_3$ w 600 ml wody. Ciecz znad osadu dekantuje się, osad odsącza, przemywa i suszy w temp. 80—90 °C. Uzyskuje się ok. 162 g preparatu (97,5%).

2) Czysty Ag_2CrO_4 otrzymuje się [2] z $Ag_2Cr_2O_7$ przez gotowanie z wodą. Po zdekantowaniu gorącej cieczy znad osadu wlewa się wodę i znowu gotuje, postępując tak dopóty, dopóki przez gotowanie z wodą niczego nie można już przeprowadzić do roztworu.

Srebra cyjanek

AgCN

Argentum cyanatum — Цианистое серебро, цианид серебра — Silver cyanide — Silbercyanid, Cyansilber

C. cz. 133,89

Własności

Biały proszek o gęstości 3,95, trwały na suchym powietrzu, ciemniejący na świetle. Rozkłada się w temp. 320 °C z wydzieleniem $(CN)_2$ (*trucizna!*).

W wodzie nie rozpuszcza się ($I_{AgCN} = 2{,}2 \cdot 10^{-12}$ w temp. 20 °C) jak też i w alkoholu i rozc. kwasach. Gotowany jednak z rozc. HCl lub H_2SO_4 (1 : 1)

[1] Kariakin i Angiełow, str. 499.
[2] Vanino, t. I, str. 534.

powoli ulega podwójnej wymianie, przy czym wydziela się HCN (*trucizna!*). Rozpuszcza się w roztworach cyjanków alkalicznych, gorącym stęż. HNO_3, NH_4OH, zwłaszcza stężonym i w roztworach $Na_2S_2O_3$.

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-886	Kariakin Angiełow[1])
Gatunek	Cz.	Cz.
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) wilgoć	0,5	
2) substancje nierozp. w KCN	0,02	
3) substancje rozp. w H_2O	0,01	
4) azotany (NO_3)	0,01	0,0002
5) miedź (Cu)		0,0005
6) żelazo (Fe)		0,0000
7) alkalia		0,001
8) substancje nierozp. w 25-proc. NH_4OH		0,001

Otrzymywanie

1) Do roztworu $AgNO_3$ (cz. d. a.) wlewa się[1) 2)] roztwór KCN (cz.; *trucizna!*), unikając jednak jego nadmiaru. Gdy KCN zawiera KCNO lub K_2CO_3, można AgCN uwolnić od AgCNO i Ag_2CO_3 przez działanie rozc. HNO_3. Jeśli jednak KCN zawiera chlorki lub żelazocyjanki, przejdą one do AgCN. Osad AgCN po przemyciu suszy się w temp. nie przekraczającej 126 °C, gdyż może zabarwić się na brunatno.

2) Do nasyconego na zimno[3)] roztworu $AgNO_3$ wlewa się obliczoną wg równania: $AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$ ilość 78-proc. KCN. Osad szybko odsącza się i zaraz ogrzewa z NH_4OH (0,88). Wydzielony po ochłodzeniu osad AgCN przekrystalizowuje się jeszcze dwukrotnie w ten sam sposób z NH_4OH, suszy przez 4 dni w temp. 140 °C w celu usunięcia NH_3 i wilgoci.

Srebra dwuchromian

$Ag_2Cr_2O_7$

Argentum bichromicum — Двухромовокислое серебро, бихромат серебра — Silver bichromate — Silberdichromat

C. cz. 431,73

Własności

Ciemnoczerwony lub prawie czarny, krystaliczny proszek o gęstości 4,770 (20 °C). W wodzie słabo rozpuszczalny ($L_r = 2 \cdot 10^{-7}$ w temp. 25 °C), dobrze w HNO_3 i NH_4OH. W czasie gotowania z wodą przechodzi w Ag_2CrO_4, jednak po ochłodzeniu znowu wypadają z roztworu kryształy $Ag_2Cr_2O_7$.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 500.
[2]) Vanino, t. I, str. 533.
[3]) U. Hofmann, p. Brauer, tłum. ros., str. 321.

Otrzymywanie

Do ogrzanego do wrzenia roztworu [1] 34 g $AgNO_3$ (cz. d. a.) w 340 ml wody wlewa się wrzący roztwór 30 g $K_2Cr_2O_7$ (cz. d. a.) i 300 g HNO_3 (ch. cz.; 1,15) w 600 ml wody. Wydzielone po oziębieniu kryształy odsącza się, przemywa niewielką ilością wody i suszy w eksykatorze nad H_2SO_4.

Srebra fluorek

AgF

Argentum fluoratum — Фтористое серебро, фторид серебра — Silver fluoride — Silberfluorid, Fluorsilber

C. cz. 126,87

Własności

Białe, blaszkowate kryształy układu regularnego, ciemniejące na świetle, z trudem dające się sproszkować, o gęstości 5,852 (15,5 °C). Silnie higroskopijne. Topią się w temp. 435 °C. W wodzie bardzo dobrze rozp.: w 100 g wody 135 g w temp. 15 °C. Rozpuszczają się także w HF, CH_3COOH i CH_3CN.

Otrzymywanie

1) Z Ag_2CO_3. W tym celu otrzymuje się [2] najpierw gruboziarnisty Ag_2CO_3, zlewając razem roztwór $AgNO_3$ i rozc. roztwór $NaHCO_3$ lub Na_2CO_3. Otrzymany osad przemywa się przez dekantację aż do ujemnej reakcji na obecność NO_3^-. Osad ten w platynowej parownicy rozpuszcza się w nadmiarze 40-proc. HF, a otrzymany roztwór szybko odparowuje do początku krystalizacji, po czym przenosi na łaźnię piaskową i odparowuje do sucha. Otrzymany drobnoziarnisty AgF jest barwy brunatnoczarnej, gdyż zawiera Ag_2O i Ag. Może jednak znaleźć zastosowanie w preparatyce org. (do fluorowania).

W celu otrzymania czystego AgF umieszcza się gruboziarnisty Ag_2CO_3 w platynowej rurce, ogrzewanej stopniowo do temp. 300 °C, przez którą przepuszcza się strumień suchego HF. Preparat chłodzi się w strumieniu azotu. Wydajność prawie ilościowa.

2) Czysty, krystaliczny i bezw. AgF otrzymuje się [2] przez elektrolizę 7-proc. roztworu KF w kwasie octowym. Za anodę służy sztabka Ag, a za katodę siatka Pt. Utworzony na anodzie AgF opada na dno elektrolizera. Po odsączeniu przemywa się go najpierw kwasem octowym, następnie bezw. benzenem, a w końcu przechowuje w eksykatorze próżniowym w temp. pokojowej. Wydajność 99,5%.

U w a g a. *Natężenie prądu powinno być większe niż 40 mA. Np. przy natężeniu prądu 120 mA i napięciu* < 20 *V uzyskuje się 0,5 g AgF w ciągu 60 min.*

[1] Kariakin i Angiełow, str. 495; Vanino, str. 534.
[2] W. Kwasnik, p. Brauer, t. I, str. 224.

3) Uwodniony AgF ($AgF \cdot 2H_2O$). Do ogrzanego [1] roztworu 41 g 40-proc. HF (cz. d. a.) w 160 ml wody stopniowo dodaje się zawiesinę 70 g Ag_2O w 100 ml wody, zwracając jednak uwagę na to, aby roztwór był zawsze kwaśny (papierek Kongo). Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej (pod wyciągiem) do początku krystalizacji. Wydajność 91 g (ok. 90%).

Srebra jodan

$AgJO_3$

Argentum jodicum — Иодноватокислое серебро, иодат серебра — Silver iodate — Silberjodat

C. cz. 282,77

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 5,525 (20 °C); topi się w temp. ok. 200 °C, wrażliwy na światło. Silniej ogrzany rozkłada się na AgJ i O_2. W wodzie bardzo słabo rozp. (ok. 3 mg w 100 g wody w temp. 10 °C) [2], lepiej w HNO_3, dobrze w NH_4OH oraz w roztworach cyjanków alkalicznych i KJ.

Wymagania techniczne wg Rosina dla odczynnika chemicznego

Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje nierozp. w H_2O	wg przep.
2) substancje nierozp. w NH_4OH maks., %	0,05
3) związki azotu maks., %	0,001

Otrzymywanie

Otrzymuje się z rozp. w wodzie jodanów (cz. d. a.) przez działanie $AgNO_3$ (w roztworach obojętnych lub słabo kwaśnych). Przekrystalizować można z NH_4OH.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Rozpuszczalność w wodzie. 2 g preparatu wytrząsa się z 200 ml wody (25 ± 1 °C) w ciągu 2 godz. Sączy się przez mały sączek, odrzucając pierwsze 20 ml przesączu. Następne 100 ml przesączu odparowuje się do sucha na łaźni wodnej i suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Masa osadu powinna być w granicach 5—5,6 mg, co odpowiada rozpuszczalności $AgJO_3$ w wodzie w temp. 25 °C.

2. Substancje nierozp. w NH_4OH. Rozpuszcza się 2 g preparatu w mieszaninie 20 ml stęż. NH_4OH i 30 ml wody. Osad odsącza się, przemywa rozc. NH_4OH (1 : 3) i suszy w temp. 105 °C. Ciężar osadu nie powinien przekraczać 1,0 mg.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 498.
[2] $I_r = 3{,}2 \cdot 10^{-8}$ w temp. 25 °C.

3. Związki azotu. Osad z próby 1 rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 10 ml 10-proc. NaOH i 0,5 g cienkich i krótkich wiórów Al. Kolbę zabezpiecza się przed przedostaniem się do niej lub ucieczką z niej NH_3 i po 2 godz oddestylowuje ok. 40 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 1 kroplę rozc. HCl. Do destylatu dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia ślepej próby, do której dodano 0,01 mg N (0,04 mg NH_4Cl).

Srebra jodek

AgJ

Argentum jodatum — Иодистое серебро, иодид серебра — Silver iodide — Silberjodid, Jodsilber

C. cz. 234,77

Własności

Jasnożółta, krystaliczna substancja o gęstości 5,68 (30 °C), topiąca się w temp. 557 °C i dająca ciecz żółtą. Wyżej ogrzana rozkłada się i zabarwia na kolor brunatnoczerwony. Na świetle powoli ciemnieje.

Istnieje w 2 odmianach (α i β). AgJ otrzymany przez strącanie jest zwykle mieszaniną obu odmian. Temperatura przejścia formy β w α wynosi 145,8 °C, lecz szybkość przemiany w temp. pokojowej jest tak mała, że obie formy mogą istnieć oddzielnie lub w mieszaninie.

AgJ w wodzie prawie się nie rozpuszcza ($J_r = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$ w temp. 25 °C). Nie rozpuszcza się w kwasach (z wyjątkiem stęż. HJ), w roztworach $(NH_4)_2CO_3$ i NH_4OH (0,04% w 10-proc. NH_4OH). Rozpuszcza się w roztworach cyjanków i jodków alkalicznych, w stęż. roztworach alkalicznych bromków, chlorków i tiosiarczanów, azotanu rtęciowego i $AgNO_3$.

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-883	BTY PY-2024-54[1]	B. D.H
Gatunek	Cz.	Cz.[2]	(Cz.)
Zawartość AgJ min., %			98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) straty suszenia	0,1		
2) substancje nierozp. w KCN	0,01		
3) substancje rozp. w H_2O	0,02	0,05	
4) azotany (NO_3)	0,01		0,01
5) jodki rozp. w H_2O (J)	0,01		
6) chlorki (Cl)		0,1	

[1] Kariakin i Angiełow, str. 495.

[2] Preparat powinien jeszcze odpowiadać wymaganiom:

a) Miedź. 2 g preparatu wstrząsa się silnie z 40 ml 10-proc. NH_4OH i sączy. Przesącz oglądany na białym tle nie powinien mieć niebieskawego zabarwienia.

b) Odczyn. 4 g preparatu i 100 ml wody miesza się, ogrzewa do wrzenia i sączy przez suchy sączek. Pierwszą porcję przesączu odrzuca się, reszta zaś powinna mieć odczyn obojętny wobec lakmusu.

Otrzymywanie

1) Do ogrzanego [1] do temp. 50 °C roztworu 50 g $AgNO_3$ w 50 ml wody wlewa się ogrzany do temp. 50 °C roztwór 47,5 g KJ w 95 ml wody. Osad odsącza się, dokładnie przemywa wodą i suszy na łaźni wodnej. Czynności te wykonuje się w ciemności lub przy czerwonym świetle.

2) Stale mieszając [2], wlewa się roztwór 83 g KJ (cz. d. a.) w 8,3 l wody do roztworu 85 g $AgNO_3$ (cz. d. a.) w 8,5 l wody. Z początkowo mlecznej cieczy strąca się kłaczkowaty osad. Po 2—3 godz ciecz znad osadu usuwa się za pomocą lewara, a do osadu wlewa 2 l wody, silnie skłóca i po kilku minutach znowu ciecz usuwa lewarem. W ten sposób przemywa się osad tak długo, dopóki w wodach z przemywania nie będzie już można wykryć KNO_3 (odparowuje się 200 ml wody z przemywania i osad porównuje się z osadem uzyskanym przez odparowanie 200 ml wody użytej do przemywania). Osad przenosi się na gęsty sączek i suszy w temp. 110—120 °C. Suchy AgJ daje się łatwo rozcierać na proszek. Czynności takie jak mieszanie roztworów i przemywanie osadu należy wykonywać w ciemności.

Srebra octan

CH_3COOAg

Argentum aceticum — Уксуснокислое серебро, ацетат серебра — Silver acetate — Silberacetat

C. cz. 166,90

Własności

Białe lub jasnoszare, błyszczące igły lub krystaliczny proszek o gęstości 3,259 (15 °C). W wodzie słabo rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się 0,72 g w temp. 0 °C, a 2,52 g w temp. 80 °C. Rozpuszcza się w rozc. HNO_3. Na świetle ciemnieje.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/01-820		Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość CH_3COOAg min., %	99,5	99,0	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w wodzie	0,03	0,03	0,03
2) azotany (NO_3)	0,025	0,05	0,01
3) substancje niestrącalne HCl	0,05	0,05	0,05

Otrzymywanie [3]

Miesza się ze sobą gorące, stężone roztwory $AgNO_3$ (np. 30 g w 75 ml wody) i CH_3COONa (np. 25,5 g w 150 ml wody). Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, przemywa zimną wodą i przekrystalizowuje z wody zakwaszonej kwasem octowym.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 495.
[2] O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 478.
[3] J. Supniewski, str. 704.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość CH_3COOAg. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i 5 ml HNO_3. Roztwór rozcieńcza się 100 ml wody, dodaje 2 ml 8-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$ i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN do pojawienia się czerwonego zabarwienia. 1 ml 0,1 n NH_4SCN = 0,01669 g CH_3COOAg.

2. Substancje nierozp. i chlorki. 5 g preparatu gotuje się z 200 ml wody i 5 ml HNO_3 aż do rozpuszczenia się soli. Sączy się na gorąco (przesącz zachowuje się) przez tygiel sączący, osad przemywa gorącą wodą dopóty, dopóki woda z przemywania nie przestanie opalizować do dodaniu kropli HCl i suszy w temp. 105 °C. Ciężar wysuszonego osadu nie powinien przekraczać 1,5 mg.

3. Azotany. Do 0,2 g sproszkowanego preparatu dodaje się 2 ml kwasu fenylodwusulfonowego [1] i ogrzewa przez 15 min na łaźni wodnej. Chłodzi się, dodaje 25 ml wody, chłodzi i alkalizuje amoniakiem. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia wywołanego przez 0,02 mg NO_3^-, z którym postąpiono podobnie.

4. Substancje niestrącalne przez HCl. Przesącz z próby 2 rozcieńcza się do 250 ml, ogrzewa do wrzenia i dodaje kroplami HCl (ok. 5 ml) do całkowitego strącenia Ag, unikając dużego nadmiaru HCl. Chłodzi się, rozcieńcza do 300 ml, pozostawia do następnego dnia, sączy, 200 ml przesączu odparowuje do sucha i słabo praży. Ciężar osadu nie powinien przekraczać 1,7 mg (po uwzględnieniu osadu ze ślepej próby).

Srebra podazotyn

$Ag_2N_2O_2$

Argentum hyponitrosum — Азотнобамистое серебро — Silver hyponitrite — Silberhyponitrit

C. cz. 275,75

Własności

Żółty, krystaliczny proszek, ciemniejący na świetle, w wodzie bardzo słabo rozp. (3 mg w 1 l wody).

Otrzymywanie [2]

$$2\,NaNO_2 + 4\,Na + 2\,H_2O + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_2N_2O_2 + 2\,NaNO_3 + 4\,NaOH$$

Do silnie chłodzonego mieszaniną oziębiającą roztworu 20 g $NaNO_2$ i 10 g NaOH w 100 ml wody wprowadza się, stale mieszając, z wkraplacza w ciągu 45 min amalgamat sodowy (otrzymany z 2500 g Hg i 16 g Na). Po zatrzymaniu mieszadła odlewa się rtęć, a roztwór prawie zobojętnia się rozc. HNO_3 (roztwór powinien być słabo zasadowy o temp. nie wyższej niż 0 °C). Następnie dodaje się HgO w takiej ilości, aby pozostał nadmiar nie przereagowanego HgO. Po dokładnym zobojętnieniu rozc. HNO_3 natychmiast wlewa się przygotowany roztwór $AgNO_3$. Żółty osad $Ag_2N_2O_2$ odsącza się, przemywa gorącą wodą, rozpuszcza w bardzo rozc. i oziębionym HNO_3 i ponownie strąca amoniakiem. Oczyszczanie osadu można powtórzyć. Uzyskuje się 6—7 g.

[1] 5 g fenolu rozpuszcza się w 30 ml H_2SO_4 (1,84). Dodaje się 15 ml dymiącego H_2SO_4, dobrze miesza i ogrzewa przez 2 godz do temp. 100 °C. Jeszcze płynny przelewa się do butelki ze szlifowanym korkiem. Przed użyciem należy ogrzać.

[2] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 443.

Srebra siarczan

Ag_2SO_4

Argentum sulfuricum — Сернокислое серебро, сульфат серебра — Silver sulphate (a. sulfate) — Silbersulfat

C. cz. 311,80

Własności

Biały, krystaliczny proszek lub bezbarwne, rombowe kryształy o gęstości 5,45 (29,2 °C), topiące się w temp. 657 °C, ciemniejące na świetle.

W wodzie słabo rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się 0,57 g w temp. 0 °C, a 1,41 g w temp. 100 °C; $I_r = 7{,}7 \cdot 10^{-5}$ w temp. 25 °C. Rozpuszcza się w NH_4OH i HNO_3, nie rozpuszcza się w alkoholu. Stosunkowo dobrze rozpuszcza się w stęż. H_2SO_4, lecz po rozcieńczeniu wodą wydziela się ponownie.

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/N-877		BTY-810-53[1]	B.D.H.	Rosin[2]
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	AnalaR	
Zawartość Ag_2SO_4 min., %	99,8	99,5		99	99,7
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,05			0,020[3]
2) substancje nierozp. w HNO_3			0,05		
3) chlorki (Cl)	0,001	0,002		0,001	
4) azotany (NO_3)	0,001	0,1	0,1	0,001	0,001
5) substancje niestrącalne przez HCl	0,03	0,1	0,1	0,24)	0,03
6) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,01	0,01	wg przep.[5]	
7) żelazo	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001

Otrzymywanie

1) Do roztworu[1] 34 g $AgNO_3$ (cz. d. a.) w 20 ml gorącej wody dodaje się przesączony roztwór 13,2 g $(NH_4)_2SO_4$ (cz. d. a.) w 20 ml wody. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy, przemywa zimną wodą i suszy. Uzyskuje się 28 g preparatu (89%).

2) $AgNO_3$ (cz. d. a.), przekrystalizowany[6] z czystego, stęż. HNO_3, rozpuszcza się w małej ilości wody i zadaje czystym H_2SO_4 (1 : 1). Strącony osad Ag_2SO_4 odwirowuje się w celu osuszenia i rozpuszcza w gorącym, stęż. H_2SO_4

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 497.
[2]) Zawartość zanieczyszczeń zgodna z U.S.P. XIII (z wyjątkiem Fe, którego zawartość wg U.S.P. XIII może dochodzić do 0,002%).
[3]) Substancje nierozp. w wodzie i chlorki.
[4]) Metale alkaliczne i inne (siarczany).
[5]) 2 g preparatu wstrząsa się z 10 ml 5n NH_4OH. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.
[6]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 480.

(w platynowej parownicy), a następnie krótko gotuje w celu usunięcia HNO_3. Po ochłodzeniu wydzielają się kryształy kwaśnej soli, które po odwirowaniu zadaje się wodą (w platynowej parownicy). Utworzoną sól obojętną przemywa się wodą przez dekantację dopóty, dopóki woda z przemywania nie będzie mieć obojętnego odczynu. Osad najpierw odwirowuje się, a następnie suszy na łaźni powietrznej w temp. 110 °C. W czasie otrzymywania tej soli należy pracować w atmosferze wolnej od pyłu.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Ag_2SO_4. 1 g preparatu suszy się przez 2 godz w temp. 120 °C. 0,5 g wysuszonej i zważonej próbki rozpuszcza się, ogrzewając, jeśli potrzeba, w mieszaninie 20 ml wody i 5 ml HNO_3. Roztwór chłodzi się, rozcieńcza 100 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$ i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN do trwałego zabarwienia czerwonego. 1 ml 0,1 n NH_4SCN = 0,01559 g Ag_2SO_4.

2. Substancje nierozp. i chlorki. Proszkuje się 5 g preparatu i łagodnie gotuje z 300 ml wody i 5 ml HNO_3 aż do rozpuszczenia. Roztwór sączy się (przesącz należy zachować), osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

3. Substancje niestrącalne przez HCl. Próbę z przesączem z próby 2 wykonuje się jak na str. 796. Osadu po uwzględnieniu ślepej próby nie powinno być więcej niż 1,0 mg. Osad zachowuje się do próby na Fe.

4. Żelazo. Do osadu z próby 3 dodaje się 2 ml HCl i 2 ml wody i powoli odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Rozpuszcza się w 1 ml HCl i 20 ml wody, sączy, jeśli potrzeba i rozcieńcza do 30 ml. Do 10 ml tego roztworu dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Jeśli pojawi się czerwone zabarwienie, nie powinno być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto 0,01 mg Fe^{3+}, 2 ml HCl i te same ilości innych odczynników.

5. Azotany. Do 1 g sproszkowanego preparatu dodaje się 3 ml kwasu fenolodwusulfonowego (str. 796) i ogrzewa przez 15 min na łaźni wodnej. Chłodzi się, dodaje 25 ml wody, chłodzi i alkalizuje amoniakiem. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego 0,01 mg NO_3^-, z którym postąpiono w ten sam sposób.

Srebra tlenek

Ag_2O

Argentum oxydatum — Окись серебра — Silver oxide — Silberoxyd

C. cz. 231,74

Własności

Ciemnobrunatny proszek o gęstości 7,143 (16,5 °C). Na świetle rozkłada się na Ag i O_2. Rozkłada się również po ogrzaniu powyżej temp. 200 °C, a w temp. 300 °C rozkład jest szybki. Wilgotny Ag_2O pochłania CO_2. W wo-

dzie bardzo słabo rozp., w 100 g wody rozpuszcza się $2{,}14 \cdot 10^{-3}$ g w temp. 20 °C. Nadaje wodzie odczyn zasadowy. Nie rozpuszcza się też w alkoholu. Rozpuszcza się w rozc. HNO_3 i NH_4OH.

Wymagania techniczne

	ZN-60/MPCh/N-917		BTY-PY-927-531)	B.D.H.	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	(Cz.)	
Zawartość Ag_2O min., %	99,5	99,0	99	97	99,7
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) wilgoć	0,2	0,5	0,2		0,25
2) substancje nierozp. w HNO_3	0,02	0,05	0,03		0,02
3) substancje niestrącalne przez HCl	0,05	0,1		0,42)	0,05
4) żelazo, miedź, arsen			0,1		
5) alkaliczność (NaOH)	0,012	nie norm.		10 ml N/1	0,012
6) azotany (NO_3)				% 0,004	

Otrzymywanie 1) 3)

Do stężonego roztworu 500 g $AgNO_3$ (cz. d. a.) wlewa się rozc. roztwór zawierający 125 g NaOH (ch. cz.). Osad przemywa się przez dekantację wodą nie zawierającą CO_2, odsącza, odwirowuje i przenosi do kolby połączonej poprzez flaszkę Woulfa z pompką wodną. Kolbę ogrzewa się do temp. 85—88 °C, uruchamia pompkę i zasysa suche powietrze wolne od CO_2. Suszenie trwa 3 doby.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Ag_2O. 0,5 g wysuszonej próbki preparatu (p. próba 2) rozpuszcza się w 20 ml wody i 5 ml HNO_3. Roztwór rozcieńcza się 100 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. $NH_4Fe(SO_4)_2$ i miareczkuje 0,1 n NH_4SCN do pojawienia się trwałego czerwonego zabarwienia. 1 ml 0,1 n $NH_4SCN = 0{,}011587$ g Ag_2O.

2. Straty suszenia. 1 g preparatu suszy się przez 3 godz do temp. 120 °C. Ubytek masy nie powinien przekraczać 0,25%.

3. Substancje nierozp. w HNO_3. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 5 ml HNO_3 i 10 ml wody i rozcieńcza do 50 ml. Osad (jeśli jest) odsącza się przez tygiel sączący (przesącz zachowuje się do próby 5), przemywa wodą, aż wody z przemywania przestaną opalizować po dodaniu kropli HCl, i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

4. Alkaliczność. 2 g preparatu ługuje się 40 ml wody przez 15 min na łaźni wodnej, chłodzi i rozcieńcza do 50 ml. Sączy się, odrzuca pierwsze 10 ml, a do następnych 25 ml przesączu dodaje 2 krople fenoloftaleiny i jeśli pojawi się różowe zabarwienie, miareczkuje 0,02 n HCl do zniknięcia zabarwienia. Nie powinno zużyć się więcej niż 0,2 ml 0,02 n HCl.

5. Substancje niestrącalne przez HCl. Z przesączem z próby 3 postępuje się tak samo jak w przypadku badania octanu srebra (str. 796).

1) Kariakin i Angiełow, str. 496.
2) Metale alkaliczne (siarczany).
3) Vanino, t. I, str. 524.

Srebra węglan

Ag_2CO_3

Argentum carbonicum — Углекислое серебро, карбонат серебра — Silver carbonate — Silbercarbonat

C. cz. 275,75

Własności

Świeżo strącony jest jasnożółtym proszkiem, lecz suszony na powietrzu lub wystawiony na działanie światła ciemnieje. Jego gęstość wynosi 6,077 (20 °C). Ogrzany do temp. 218 °C (tt.) rozkłada się na Ag_2O i CO_2. W wodzie bardzo słabo rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ g w temp. 25 °C; $I_r = 6{,}18 \cdot 10^{-12}$ w temp. 25 °C. Rozpuszcza się w rozc. HNO_3, w amoniaku, w stęż. roztworach węglanów metali alkalicznych oraz w KCN i $Na_2S_2O_3$.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-58/MPCh/N-825 Cz. d. a.	ZN-58/MPCh/N-825 Cz.	B.D.H. (Cz.)	Baker An. reag.
Zawartość Ag_2CO_3 min., %	99,5	98,0	98	99,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) azotany (NO_3)	0,05	0,05	0,05	0,05
2) substancje nierozp. w HNO_3	0,01	0,05		0,020
3) substancje niestrącalne HCl	0,05	0,2	0,3[1])	0,050
4) chlorki (Cl)	0,005	nie norm.		0,005
5) siarczany (SO_4)	0,005	nie norm.		0,005

Otrzymywanie

Do roztworu $AgNO_3$ wlewa się[2]) roztwór Na_2CO_3 lub $NaHCO_3$. Jeśli używa się Na_2CO_3, należy unikać nadmiaru tej soli, gdyż Ag_2CO_3 będzie zawierał domieszkę Ag_2O. Osad odsącza się, przemywa dokładnie wodą i suszy do stałego ciężaru najpierw nad stęż. H_2SO_4, a w końcu nad P_2O_5. Preparat jednak zawiera jeszcze ślady wilgoci.

Ze względu na wrażliwość Ag_2CO_3 na światło należy podane czynności wykonywać przy świetle czerwonym.

Srebro (metaliczne)

Ag

Argentum metallicum — Серебро — Silver — Silber

C. at. 107,870 ± 0,003

Własności

Błyszczący, biały, miękki metal o gęstości 10,497 (20 °C), krystalizujący w sześcianach i ośmiościanach. Topi się w temp. 960,5 °C, wrze w temp. ok.

[1]) Metale alkaliczne (siarczany).

[2]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 483.

2000 °C [1]. Po złocie daje się najłatwiej kuć i wyciągać w druty. Najlepszy przewodnik ciepła i elektryczności.

Woda ani powietrze nie działają na Ag, ale w atmosferze O_3, H_2S lub w obecności siarki srebro czernieje na powierzchni. Nie rozpuszcza się w HF, HCl i rozc. H_2SO_4. Rozpuszcza się w rozc. HNO_3 i gorącym, stęż. H_2SO_4. Sole srebra są na ogół bezbarwne i większość z nich jest wrażliwa na światło.

Wymagania techniczne

	ZN-59/MPCh/ /N-871		ZN-58/MPCh/ /01-574	GOST 6836-54[2]		GOST 9724-61[3]	PN-62/H-82205	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	Sr 999,9	Sr 999	PS1, PS2	Ag 99,99 Ag 0	Ag 99,96 Ag 1[4]
	Granulki		„Elektrolityczne"					
Zawartość Ag min., %	99,96	99,93	99,95	99,99	99,9	99,9	99,99	99,96
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,005	0,02	wg przep.[5]					
2) substancje niestrącalne HCl	0,03	0,05	0,05					
3) wilgoć			0,03			0,08		
4) chlorki (Cl)	0,005	0,01						
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005			0,005		
6) azotany (NO_3)						0,001		
7) ołów (Pb)	0,002	0,005	0,001		0,003		0,001	0,006
8) miedź (Cu)	0,001	0,002	0,005			0,02	0,008	0,030
9) żelazo (Fe)	0,002	0,004			0,05		0,001	0,002
10) antymon (Sb)					0,002	0,04[6]	[7]	[7]
11) bizmut (Bi)					0,002			
12) łącznie obcych metali				0,01	0,1		0,01	0,04

Otrzymywanie

a) Czystego srebra

1) Na skalę techniczną otrzymuje się czyste Ag przez elektrolizę. Czystość produktu jest zależna od czystości surowca poddawanego rafinacji, czystości elektrolitu, natężenia i napięcia prądu. Z surowca o zawartości do 98% Ag

[1]) O. Glemser i H. Sauer (Brauer, t. II, str. 905) podaję 2170 °C.

[2]) Nie podaję wymagań dla stopów srebra, podanych w tej normie. Analizę wykonuje się wg GOST 7979-56.

[3]) Srebro w proszku do metalurgii proszkowej. Gatunki różnią się nieco uziarnieniem.

[4]) Innych gatunków nie podaję. Analizę chemiczną wykonuje się wg PN-60/ /H-04728.

[5]) 50 g Ag rozpuszcza się w 15 ml HNO_3 (1,15; cz. d. a.), ogrzewając na łaźni wodnej, i odparowuje do początku krystalizacji. Rozcieńcza się wodą do 150 ml. Roztwór powinien być klarowny i nie opalizować.

[6]) Fe, Bi, Sb i Al.

[7]) Oprócz tego cynku (Zn) 0,002 lub 0,003 i złota (Au) 0,001 lub 0,002%.

otrzymuje się srebro zawierające 99,98% Ag. Poddane ponownej rafinacji elektrycznej dostarcza produktu zawierającego co najmniej 99,999% Ag. Przeprowadzanie elektrolizy na skalę laboratoryjną, p. metoda 4.

2) Ze stopów srebra i miedzi[1]. Stop rozpuszcza się w rozc. i wrzącym HNO_3, roztwór odparowuje, otrzymaną sól topi i po ochłodzeniu rozpuszcza w nadmiarze 1—2-proc. NH_4OH. Po upływie 2 dni roztwór sączy się i rozcieńcza wodą, tak aby zawartość Ag w roztworze nie przekraczała 2%. Następnie odmierza się określoną objętość amoniakalnego roztworu $(NH_4)_2SO_3$, ogrzewa do wrzenia i określa, jaką objętość roztworu stopu można odbarwić tą objętością roztworu $(NH_4)_2SO_3$. Obliczoną dla całego roztworu stopu objętość amoniakalnego roztworu $(NH_4)_2SO_3$ wlewa się do roztworu stopu i mieszaninę pozostawia w zamkniętym naczyniu na 48 godz, 1/3 część Ag wydziela się w postaci szarego, często silnie błyszczącego osadu, który oddziela się przez dekantację. Resztę Ag uzyskuje się po ogrzaniu zdekantowanego roztworu do temp. 70 °C. Osad przemywa się wodą z dodatkiem NH_4OH, ogrzewa przez kilka dni z amoniakiem i dokładnie przemywa wodą. Dalsze oczyszczanie przez elektrolizę (p. metoda 4).

3) Ze stopów Ag zawierających oprócz Cu jeszcze Au, Sn, Sb, Pb, As, Zn itp. Stop rozpuszcza się[1] w 15-proc. HNO_3, roztwór rozcieńcza wodą i pozostawia na pewien czas. Osiada Au, kwas cynowy, Sb_2O_3, zasadowy azotan bizmutawy, Ag_2S itp. Klarowną ciecz sączy się przez podwójny lub potrójny sączek i zadaje HCl (1,12), użytym w niewielkim nadmiarze. Ciecz z osadem ogrzewa się, przy czym inne metale przechodzą do roztworu. Osad AgCl gotuje się kilka razy z 10-proc. HCl (cz. d. a.) i za każdym razem przemywa gorącą wodą przez dekantację do zaniku kwaśnego odczynu i ujemnego wyniku reakcji z $K_4Fe(CN)_6$ (brak jonów Cu). Otrzymany osad AgCl redukuje się (p. metoda 5).

4) Oczyszczanie surowego srebra[2]. Srebro, otrzymane np. przez regenerację resztek srebra, rozpuszcza się w stęż. HNO_3. Do roztworu wlewa się rozc., zimny roztwór NaCl (ch. cz). Osad AgCl przemywa się kilka razy na zimno przez dekantację i rozpuszcza w świeżo otrzymanym NH_4OH. Po kilku godzinach roztwór sączy się i z przesączu strąca AgCl przez dodanie HNO_3 (ch. cz.). Osad AgCl przemywa się przez dekantację wodą do ujemnej reakcji na obecność jonów NO_3 i redukuje w srebrnej parownicy cukrem inwertowanym (lub glikozą) w obecności NaOH (otrzymanego z metalicznego Na) w temp. 60 °C albo przez gotowanie z zasadowym roztworem formaliny (p. metoda 5b). Wszystkie odczynniki należy uprzednio przedestylować, a cukier odbarwić węglem zwierzęcym i przekrystalizować.

Strącony osad Ag dokładnie przemywa się wodą w celu usunięcia jonów Cl, suszy i stapia na najczystszym CaO. Otwory dmuchawki należy uprzednio starannie oczyścić. Jeśli srebra nie ogrzewa się dłużej, niż to potrzebne do jego stopienia, i jeśli otrzymane granulki Ag chłodzi się w płomieniu redukującym, to uzyska się Ag bardzo czyste, zawierające tylko do 0,001% S i ślady C, AgCl i O_2.

W celu dalszego oczyszczenia otrzymany produkt poddaje się elektrolizie. Za katodę służy drut lub blacha z najczystszego srebra, a za elektrolit ok.

[1]) Vanino, t. 1, str. 520; Kariakin i Angiełow, str. 488.

[2]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 474 lub t. II, str. 904; Grubitsch, str. 455.

10-proc. $AgNO_3$, otrzymany przez rozpuszczenie części otrzymanych granulek srebra w HNO_3 (ch. cz.). Za anodę służy cylinder (lub tygiel) z dnem ze spiekanego szkła, napełniony otrzymanymi granulkami srebra. Prąd do granulek Ag doprowadza się za pomocą paska blachy z bardzo czystego srebra. Górną część paska pokrywa się np. lakierem bakelitowym. Do elektrolizy stosuje się prąd o napięciu 1,39 V. Wydzielone na katodzie blaszki Ag zbiera się, co pewien czas starannnie przemywa, suszy i stapia w łódeczce z najczystszego CaO w strumieniu H_2. Otrzymuje się Ag bardzo wysokiej czystości.

5) Srebro z halogenków srebra. Stosowane są różne metody.

a) Osad halogenków srebra [1] zalewa się 13—16-proc. HNO_3. Po kilku dniach sączy się i przemywa wodą. Następnie osad miesza się z wodą, zakwasza kwasem siarkowym do odczynu słabo kwaśnego (wobec papierka Kongo) i dodaje cynku w granulkach (235 g na 1 kg AgCl, 175 g na 1 kg AgBr lub 140 g na 1 kg AgJ). Mieszanina stopniowo rozgrzewa się w wyniku zachodzącej reakcji i większa część cynku rozpuszcza się, przy czym strąca się osad Ag. Reakcja dobiegła do końca, gdy próbka osadu całkowicie rozpuszcza się w HNO_3. Jeśli tak nie jest, dodaje się jeszcze cynku (ok. 10%) i mieszaninę ogrzewa przez kilka godzin. Osad Ag (i resztek Zn) odsącza się, przemywa dopóty, dopóki nie usunie się jonów Cl (Br, J), wlewa 10-proc. H_2SO_4 w celu rozpuszczenia resztek Zn i znowu przemywa wodą, aż usunie się jony SO_4, po czym osad odsącza się i suszy w temp. 80—100 °C. Osad ten można dalej oczyszczać (p. pkt 4) albo przerobić na $AgNO_3$.

b) 500 g wilgotnego AgCl miesza [1] się z 500 ml wody, dodaje roztwór 300 g NaOH w 750 ml wody, ogrzewa do temp. 35—40 °C i stale mieszając wlewa 250 g 40-proc. formaliny (zarówno czynność tę, jak i następne wykonuje się pod wyciągiem). Po 2—3 godz mieszania dodaje się jeszcze 200 ml formaliny i temperaturę cieczy powoli, w ciągu 2 godz, podwyższa do 55—70 °C. Osad Ag odsącza się, przemywa gorącą wodą, potem 500 ml 2-proc. H_2SO_4, 500 ml 2-proc. NH_4OH i znowu gorącą wodą, aż do usunięcia jonów Cl. W końcu osad suszy się w temp. 40—50 °C. Wydajność ilościowa.

c) Czysty osad AgCl można redukować glikozą w roztworze zasadowym (p. metoda 4). Otrzymany osad Ag (próbka na rozpuszczalność w HNO_3) przemywa się wodą przez dekantację do zaniku zasadowego odczynu i suszy.

d) AgCl stapia się z Na_2CO_3 i KNO_3 (szczegóły p. odsyłacz 2).

b) Srebra w postaci proszku („srebro molekularne" albo aktywne)

Srebro w postaci proszku otrzymuje się różnie, np. wg metody opisanej w metodzie 5b lub 5c. Można je także otrzymać z Ag_2O przez działanie H_2O_2 lub przez prażenie do temp. 500 °C. Inny jednak sposób [3], będący pewną modyfikacją metody 5a, pozwala otrzymać Ag w postaci specjalnego proszku, tzw. „srebra molekularnego", bardziej czystego w porównaniu z Ag otrzymywanym metodą 5a. W tym celu w zlewce umieszcza się czysty osad AgCl i zalewa wodą. Do osadu wkłada się blaszkę Pt z dotopionym do niej drutem Pt, a następnie drobnoporowaty cylinder gliniany, zawierający pałeczki metalicz-

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 489.
[2]) Supniewski, str. 695; Vanino, t. I, str. 521.
[3]) Vanino, t. I, str. 522; R. Fricke i R. Wagner, p. Brauer, tłum. ros., str. 746.

nego cynku, połączone przewodem z drutem platynowym. W celu przyspieszenia reakcji do wody w cylindrze można dodać kilka kropli HCl.

W ten sposób można w ciągu kilku dni zredukować do 250 g AgCl. Otrzymany szary proszek Ag przemywa się wodą, następnie amoniakiem (w celu usunięcia resztek AgCl), w końcu alkoholem i eterem. Suszy się w próżni nad H_2SO_4, a w końcu w temp. 150 °C.

c) Srebra koloidalnego

1) Do 200 ml 10-proc. $AgNO_3$ wlewa się[1] mieszaninę złożoną z 200 ml 30-proc. $FeSO_4$, 280 ml 40-proc. cytrynianu sodowego i ok. 50 ml 10-proc. Na_2CO_3 (lub NaOH). Fioletowy osad przemywa się przez dekantację 4—5 razy najlepiej 10-proc. roztworem cytrynianu sodowego lub NH_4NO_3. Przemyty osad rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór czerwony, lecz strąca się znowu po dodaniu NH_4NO_3. Strącony osad przemywa się alkoholem, odwirowuje i suszy ostrożnie na łaźni wodnej lub, lepiej, w eksykatorze. Preparat zawiera średnio do 97,2% Ag. Resztę stanowi Fe_2O_3 i kwas cytrynowy. Suchy proszek jest barwy niebieskozielonej, wilgotny zaś fioletowej, niebieskiej lub zielonej. W wodzie rozpuszcza się (choć już trudniej), barwiąc roztwór na czerwono.

2) Inne metody dają preparat w postaci roztworu koloidalnego.

a) W 2 l wody rozpuszcza się[2] 40 g NaOH i 40 g dekstryny (najlepsza jest barwy słomkowej), a następnie wlewa się stęż. roztwór wodny zawierający 28 g $AgNO_3$. Otrzymuje się czarny roztwór, który po rozcieńczeniu staje się czerwony, a bardzo rozcieńczony — żółty.

b) Do 100 ml 0,001 n $AgNO_3$ dodaje się[3] kilka kropli świeżo przyrządzonego 1-proc. roztworu taniny i 1 kroplę 1-proc. Na_2CO_3. Po ogrzaniu otrzymuje się roztwór barwy intensywnie czerwonej.

c) Do 100 ml amoniakalnego[4] roztworu Ag_2O, zawierającego 0,01 g Ag na 0,04 g NH_3, wlewa się 100 ml 0,0001-proc. $N_2H_4 \cdot H_2O$. Otrzymuje się roztwór barwy żółtej.

Można też 0,005 do 0,05-proc. roztwór $N_2H_4 \cdot H_2O$ wlewać kroplami do 0,001n ÷ 0,0001n $AgNO_3$ i ogrzewać roztwór. Otrzymuje się roztwór barwy żółtej w świetle przechodzącym, a zielonej w odbitym.

d) Lustra srebrnego

Do srebrzenia szkła itp. stosuje się amoniakalny roztwór $AgNO_3$, który redukuje się za pomocą glikozy, cukru inwertowanego lub soli Seignette'a. Dobry przepis podają Bothe i Böttger. Szczegóły p. odsyłacz[5].

Odzyskiwanie Ag z odpadków (np. z utrwalacza itp.)

1) Na resztki roztworów Ag działa się HCl (1 : 1). Gdy osad opadnie, zlewa się ciecz syfonem znad osadu, który z kolei przemywa się przez dekanta-

[1]) M. Carey Lea: *Am. J. Sci* **37**, 476 (1889); ref. chem. Zentr. **1889** II, str. 314.
[2]) Vanino, t. I, str. 523.
[3]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 477.
[4]) H. Freundlich i D. Steiner: *J. Chem. Soc.* **1937**, 1083.
[5]) E. v. Angerer i H. Ebert, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, wyd. — 8. F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1952, str. 94; O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 476 lub t. II, str. 906; Grubitsch, str. 456; J. Strong: Praktika sowriemiennoj fiziczeskoj łaboratorii; tłum. z ang., Moskwa — Leningrad 1948, str. 109.

cję kwasem solnym i wodą do ujemnego wyniku reakcji na obecność Fe. Osad odsącza się i redukuje wg metody 5a, str. 803.

2) Do roztworu soli srebra, np. do zużytego utrwalacza fotograficznego, dodaje się NH_4OH do wyraźnie wyczuwalnego zapachu NH_3 i działa $(NH_4)_2S$ w niewielkim nadmiarze. Na drugi dzień zlewa się ciecz za pomocą syfonu znad osadu, osad odsącza, przemywa gorącą wodą, suszy i praży w temp. 960 °C po dodaniu niewielkiej ilości bezw. boraksu. Otrzymane granulki Ag gotuje się z wodą.

3) Resztki roztworów Ag odparowuje się do sucha, a suchą pozostałość gotuje ze stęż. HCl i $KClO_3$ (lub z wodą królewską), aż przestanie wydzielać się Cl_2 (*wyciąg!*). Osad przemywa się przez dekantację, a otrzymany AgCl redukuje wg metod podanych w pkcie 5 na str. 803.

4) Osad AgJ, uwolniony od substancji org. [1] przez ekstrakcję odpowiednimi rozpuszczalnikami, suszy się, proszkuje i wytrząsa ze stęż. NH_4OH (0,90) w celu rozpuszczenia rozpuszczalnych soli Ag. Przesącz (I) zachowuje się do dalszej przeróbki, osad zaś przemywa wodą, suszy i waży (żeby znać ilość $Na_2S_2O_4$ potrzebną do odzyskania jodu). Na sproszkowany osad AgJ działa się wodą królewską (*wyciąg!*), biorąc na 100 g AgJ 81 ml HNO_3 (1,42) i 216 ml HCl (1,19). Reakcja przebiega szybko, lecz nie gwałtownie. Mieszaninę często miesza się, a gdy osłabnie energiczna reakcja, lekko podgrzewa na łaźni wodnej przez 25 min, mieszając co pewien czas. Następnie dodaje się 330 ml wody i chłodzi ciecz na lodzie. AgCl odsącza się i przemywa wodą. Przesącz przerabia się w celu odzyskania jodu (str. 339). Osad rozpuszcza się w stęż. NH_4OH i otrzymany roztwór dołącza się do przesączu (I). Połączone roztwory zadaje się nadmiarem 6-proc. roztworu $Na_2S_2O_4$ [2], który strąca Ag ilościowo. Szary osad czystego Ag przemywa się wodą i suszy.

Stop Devardy

Сплав Девардa — Devarda's metal (alloy) — Devarda's Legierung

Własności

Kruchy, srebrzyście błyszczący metal, dający się łatwo jak szkło rozcierać na drobny, szary proszek. Stosowany jest jako reduktor przy oznaczaniu N (związanego). W HCl rozpuszcza się tylko częściowo, pozostawiając nierozp. Cu. Podobnie częściowo rozpuszcza się w 10-proc. NaOH, wydzielając H_2 i pozostawiając nierozp. Cu.

Wymagania techniczne

Wg PN-63/C-80095 stop powinien zawierać najwyżej 0,005% całkowitego azotu (N). Takie same są wymagania wg ВТУ МХП 3011-51 [3].

[1] J. R. Spies, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 6.
[2] Dwutionin lub inaczej hydrosiarczyn albo podsiarczyn sodowy.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 502.

Otrzymywanie [1]

Miesza się 50 g wiórów Cu, 45 g gruboziarnistego proszku Al i 5 g granulowanego Zn. Mieszaninę przenosi się do glinianego tygla, zalepia gliną (żeby uniknąć utleniania) i praży w piecu tyglowym przez godzinę w temp. 1000 °C. Jeszcze ciekły stop wylewa się powoli do parownicy z zimną wodą (*okulary ochronne!*), w której krzepnie.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

Azot ogólny. Do 10 g stopu w kolbie destylacyjnej dodaje się 215 ml wody i 85 ml NaOH (1,3) wolnego od N i pozostawia na 1 godz. Oddestylowuje się ok. 75 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml 0,1 n H_2SO_4 i 10 ml wody. Nadmiar kwasu odmiareczkowuje się 0,1 n KOH w obecności czerwieni metylowej. Powinno się zużyć co najmniej 4,3 ml 0,1 n KOH.

Stop Wooda

Сплав (металл) Вуда — Wood's metal — Woods Metall (Legierung)

Własności

Błyszczący, łatwo topliwy metal o składzie: 12,5% Sn, 12,5% Cd, 25% Pb i 50% Bi (tt. 73—74 °C). Skład może się nieco różnić od podanego i wtedy zmieni się tt. stopu [2].

Wymagania techniczne

Wg ТУ МХП 3348-52 [1] preparat cz. powinien krzepnąć w granicach temp. 70—72 °C.

Otrzymywanie [1]

Do dużego tygla porcelanowego, wstawionego do otworu w kawałku kartonu azbestowego, dodaje się nieco parafiny i 10 g metalicznego Bi, ogrzewa do stopienia się Bi, po czym dodaje 5 g Pb, 2,5 g Sn, i 2,5 g Cd. Gdy metale stopią się, o czym można się przekonać mieszając stop drutem żelaznym, wylewa się stop do wody. Resztki parafiny usuwa się, myjąc stop benzenem lub eterem.

W celu otrzymania granulowanego stopu, wylewa się go kroplami do zimnej wody.

W celu oznaczenia temp. krzepnięcia topi się metal w probówce pod warstwą wody, ogrzewając na łaźni wodnej, i powoli chłodzi.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 502.

[2]) Np. poczwórny eutektyk w układzie Sn — Cd — Pb — Bi o składzie 10,10% Cd, 13,13% Sn, 27,27% Pb i 49,50% Bi ma tt. 69 °C. Przez dodanie 18% In i 1% Tl można tt. obniżyć do 41,5 °C (Lux, str. 21).

Stront

Sr

Strontium — Стронций — Strontium — Strontium

C. at. 87,62

Własności

Srebrzystobiały metal, łatwo utleniający się na powietrzu. Gęstość 2,63, tt. 757 °C, tw. 1364 °C [1]. Ogrzewany na powietrzu lub w tlenie spala się. Sproszkowany zapala się samorzutnie na powietrzu. Reaguje też łatwo z innymi niemetalami (np. H_2, N_2, P, fluorowcami). Z wody i kwasów wypiera H_2. Związki Sr barwią płomień palnika gazowego na kolor pomarańczowo-czerwony. Przechowuje się w nafcie.

Otrzymywanie

1) 60 g świeżo wyprażonego [2] w temp. 1100 °C SrO miesza się z 14 g Al (drobnoziarnisty). Więcej nie należy brać, gdyż w czasie reakcji dużo substancji ulega rozpyleniu. Mieszaninę w ciągu godziny podgrzewa się w próżni (10^{-2} mm Hg) do 1010—1030 °C i w tej temp. utrzymuje przez 4 godz. Proszkowanie i mieszanie SrO powinno wykonywać się możliwie szybko, aby uniknąć tworzenia się $Sr(OH)_2$ i $SrCO_3$. Tym niemniej w czasie ogrzewania obserwuje się chwilowe pogorszenie się próżni w zakresie temp. 500—800 °C. Uzyskuje się 20—30 g metalu o czystości 98%. Uzyskany metal ma postać proszku, który szybko reaguje z wilgocią z powietrza, tak że czynności takie, jak otwieranie aparatury i operacje z Sr, należy wykonywać w atmosferze suchego CO_2 lub lepiej Ar.

Po dwukrotnej destylacji w próżni w temp. 1030 °C uzyskuje się metal o czystości 99,9%. Aparat jest taki sam, jak używany do otrzymywania Ba.

2) Sr uzyskany przez termiczny rozkład $Sr(N_3)_2$ (p. otrzymywanie baru) jest silnie zanieczyszczony i na powietrzu zaraz zapala się (otrzymuje się go bowiem w postaci proszku).

Strontowy azotan

$Sr(NO_3)_2$

Strontium nitricum — Азотнокислый стронций, нитрат стронция — Strontium nitrate — Strontiumnitrat

C. cz. 211,63

Własności

Bezbarwne, oktaedryczne kryształy o gęstości 2,99 topiące się w temp. 645 °C, po czym następuje rozkład na $Sr(NO_2)_2$ i SrO (+ NO_2 i O_2). W 100 g

[1]) Tw. wg P. Ehrlicha p. odsyłacz 2); wartość ekstrapolowana: 1639 °C.
[2]) P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 819.

wody rozpuszcza się 39,5 g $Sr(NO_3)_2$ w temp. 0 °C, a 101,1 g w temp. 100 °C. W 100 g alkoholu metylowego rozpuszcza się 1,26 g w temp. 25 °C, w alkoholu etylowym tylko 0,02 g. Rozpuszczalność w wyższych alkoholach coraz mniejsza. Obecność eteru zmniejsza rozpuszczalność w alkoholu. Z roztworów wodnych poniżej temp. 31,3 °C krystalizuje $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, który łatwo wietrzeje i traci wodę po ogrzaniu do temp. 100 °C (jednoskośne kryształy o gęstości 2,2). Z roztworów zawierających dużo alkoholu krystalizuje sól bezwodna.

Wymagania techniczne

	WWT (1961)		GOST 5429-50		Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość $Sr(NO_3)_2$ min., %	99,5	99,0	99,5	99,5		
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) odczyn lub pH 5-proc. roztworu	5,0—7,0		wg przep.[1])		wg przep.	wg przep.
2) straty suszenia	0,1	0,5	0,1	0,5	0,10	0,25
3) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005
4) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,001	0,002
5) siarczany (SO_4)	0,002	0,02	0,01	0,02	0,002	0,005
6) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,002	0,001	0,002	0,0005	0,0005
7) żelazo (Fe)	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,001
8) bar (Ba)	0,02	0,2	0,02	0,2	0,015	0,02
9) wapń (Ca)	0,03	0,05	0,03[2])	0,05[2])	0,050	0,20
10) magnez i metale alkaliczne (siarczany)	0,1	0,2	0,1[3])	0,2[3])	0,15	0,20

Otrzymywanie

1) 168 ml 18 n HNO_3 (cz. d. a.) powoli wlewa się[4]) do zawiesiny 200 g $SrCO_3$ (cz. d. a.) w 455 ml wody w kolbie o poj. 1 l. Mieszaninę ogrzewa się przez kilka minut na łaźni piaskowej. Część $SrCO_3$ powinna pozostać nierozpuszczona. Do gorącego roztworu dodaje się 1 ml 18 n H_2SO_4 (cz. d. a.), ogrzewa do wrzenia, usuwa z łaźni piaskowej i od razu przez 15 min przepuszcza H_2S. Roztwór znowu ogrzewa się do wrzenia na łaźni piaskowej, chłodzi i po kilku godzinach sączy (za pomocą pałeczki sączącej).

Przez dodanie świeżo przyrządzonego NH_4OH doprowadza się pH do 7, dodaje ok. 9 ml nasyconego roztworu $(NH_4)_2C_2O_4$ (cz. d. a.), roztwór gotuje i jeśli potrzeba, znowu doprowadza do pH 7. Gorący roztwór nasyca się oczyszczonym H_2S i po kilku godzinach sączy. Dodając destylowanego HNO_3 obniża się pH do 2, dodaje 0,3 ml czystego Br_2 i ogrzewa do wrzenia w celu usunięcia nadmiaru Br_2. Roztwór zobojętnia się amoniakiem, przez gorący roztwór przepuszcza H_2S i po podwyższeniu pH do 8 za pomocą świeżo przyrządzonego NH_4OH znowu przez 15 min przepuszcza H_2S. Mieszaninę zagotowuje się i po opadnięciu osadu sączy.

Do przesączu dodaje się 1 do 1,8 ml przedestylowanego HNO_3, obniżając pH do ok. 2. Po zagotowaniu strąca się S, którą po kilku godzinach sączy się. Przesącz stęża się przez odparowywanie, chłodzi i strąca $Sr(NO_3)_2$, dodając HNO_3 (przedestylowanego). Ciecz znad osadu usuwa się za pomocą pałeczki

[1]) 5 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody i dodaje 1 kroplę 0,1-proc. czerwieni metylowej. Czerwone zabarwienie powinno przejść w żółte po dodaniu najwyżej 2 kropli 0,1 n NaOH.

[2]) Wapń i magnez.

[3]) Metale alkaliczne (siarczany).

[4]) R. Ward, R. K. Osterheld i R. D. Rosenstein, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 17. Inny sposób oczyszczania p. S.P.L. Sörensen: *Z. anorg. Chem.* **11**, 375 (1896).

sączącej (sączka zanurzeniowego). Krystaliczną masę rozpuszcza się w możliwie małej ilości podwójnie destylowanej wody i sączy. Krystalizację powtarza się jeszcze 2 razy. Preparat jest bardzo czysty.

2) Oczyszczanie techn. $Sr(NO_3)_2$ [1]

a) Do ogrzanego do temp. 70—80 °C roztworu 500 g preparatu w 4 l wody dodaje się, stale mieszając, cienkim strumieniem roztwór 7,5 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ w 300 ml wody zawierającej 2,5 ml NH_4OH (0,91). Podane ilości odczynników odnoszą się do preparatu nie zawierającego więcej niż 1,5% Ba. Mieszaninę przez 1 godz ogrzewa się, a na drugi dzień sączy, przesącz ogrzewa do temp. 75—80 °C, zakwasza 12 ml HNO_3 (1,4), dodaje 35 ml 40-proc. formaliny do całkowitego zredukowania $Cr_2O_4^{2-}$, następnie dodaje się 25 ml NH_4OH (0,91) i odsącza osad $Cr(OH)_3$. Przesącz odparowuje się do $d = 1{,}15$ i chłodzi. Po odsączeniu kryształów przesącz znowu odparowuje się i chłodzi. Uzyskuje się preparat cz. d. a. o zawartości Ba mniejszej niż 0,02%.

b) Do roztworu 600 g preparatu w 1,2 l wody, ogrzanego do temp. 80 °C, powoli wlewa się roztwór 20 ml H_2SO_4 (1,84) w 200 ml wody. W celu kontroli do 5 ml przesączu dodaje się nadmiar $NaCH_3COO$, 2—3 krople CH_3COOH i 1 ml $K_2Cr_2O_7$: zmętnienie nie powinno się pojawić. Gdy $BaSO_4$ (głównie strącający się jako trudniej rozpuszczalny) opadnie, roztwór sączy się i odparowuje jak wyżej.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 150 ml wody i przez 1 godz ogrzewa na łaźni wodnej. Osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 0,5 mg.

2. Odczyn. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 3 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Nie powinno być zabarwienia, lecz powinno pojawić się po dodaniu najwyżej 0,2 ml 0,02 n NaOH.

3. Straty suszenia. Ok. 2 g (± 0,0002 g) preparatu, suszy się przez 4 godz w temp. 105 °C. Ubytek masy nie powinien przekraczać 0,25%.

4. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 15 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i rozcieńcza do 20 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Cl^-.

5. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 3 ml gorącej wody, dodaje 3 ml HCl i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. W ciągu 10 min nie powinno być zmętnienia.

6. Metale alkaliczne i magnez. Roztwór 2 g preparatu w 80 ml wody ogrzewa się do wrzenia, dodaje 20-proc. $(NH_4)_2CO_3$ w nadmiarze (ok. 20 ml), gotuje przez 5 min, rozcieńcza do 100 ml i sączy. 50 ml przesączu odparowuje się i praży. Po uwzględnieniu poprawki na pozostałość po wyprażeniu połowy użytej ilości $(NH_4)_2CO_3$ nie powinno pozostać więcej osadu niż 2,0 mg.

7. Bar. 1 g preparatu i 1 g $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 kroplę lod. CH_3COOH i 5 kropli 10-proc. $K_2Cr_2O_7$. W ciągu 2 min zmętnienie nie powinno się pojawić.

8. Wapń. 1 g preparatu po sproszkowaniu suszy się przez 2 godz w temp. 120 °C. Suchy proszek ługuje się przez 10 min 15 ml bezw. alkoholu, chłodzi na lodzie i sączy. Powtarza się ekstrakcję biorąc 10 ml bezw. alkoholu. Połączone przesącze odparowuje się do sucha, dodaje 0,5 ml H_2SO_4 i praży. Osadu $CaSO_4$ nie powinno być więcej niż 8,5 mg.

9. Metale ciężkie. Do 5 g preparatu dodaje się wody do 50 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,015 mg Pb^{2+}, rozcieńcza do 40 ml i dodaje 1 ml 1 n

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 504.

CH_3COOH (A). Do pozostałych 40 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

10. Żelazo. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45) i 1 ml HCl, silnie wstrząsa przez ok. 30 sek i pozostawia do rozwarstwienia się. Zabarwienie warstwy butanolowej nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Strontowy chlorek

$SrCl_2 \cdot 6H_2O$

Strontium chloratum — Хлористый стронций, хлорид стронция — Strontium chloride — Strontiumchlorid

C. cz. 266,62

Własności

Bezbarwne, wietrzejące na suchym, a rozpływające się w wilgotnym powietrzu kryształy o gęstości 1,966 (25 °C). Gęstość bezwodnej soli 3,085 (25 °C). Ogrzewane w temp. 61,5 °C przechodzą w dwuwodne, a powyżej temp. 100 °C stają się bezwodne. Bezw. substancja topi się w temp. 868 °C. W 100 g wody rozpuszcza się [1] 44,3 g $SrCl_2$ w temp. 0 °C, a 101,9 g w temp. 100 °C. Rozpuszcza się w alkoholu. Preparat należy przechowywać w szczelnych naczyniach.

Wymagania techniczne

	ZN-56/MPCh/F-552	GOST 4140-55		B.D.H.	WWT (1961)	
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ min., %	99,7	99,7	99,7	98	99—101,0	98—102,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) odczyn lub pH 5-proc. roztworu	wg przep.	wg przep.			5,0—7,0	
2) wolny kwas lub zasada				0,05 ml N/1 %		
3) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,003	0,005		0,003	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,0025	0,0013	0,0025	0,005	0,0013	0,0025
5) azotany (NO_3)				0,002	0,002	0,005
6) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,0002	0,001	0,001	0,0002	0,001
7) żelazo (Fe)	0,00009	0,00003	0,00009	0,0005	0,00003	0,001
8) bar (Ba)	0,1	0,02	0,1	0,2	0,002	0,02
9) wapń (Ca)	0,05	0,03	0,05	0,1	0,03	0,05
10) magnez (Mg)	0,024	0,0025	0,015 [2]			
11) sód (Na)		0,009	0,009 [3]	0,05	0,012	0,024
12) potas (K)				0,01		

[1] Gęstość roztworów wodnych, p. Poradnik, str. 146.
[2] Jako $MgSO_4$.
[3] Jako Na_2SO_4.

Otrzymywanie

1) Oczyszczanie preparatów $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ jest podobne do oczyszczania [1] $Sr(NO_3)_2$ (metoda 1). Roztwór przyrządza się z 30 g $SrCO_3$ (cz. d. a. lub cz.) i 33,5 ml 12 n HCl oraz 20 ml wody. Do oczyszczania tej ilości substancji zużywa się 0,14 ml H_2SO_4 (cz. d. a.), 1,5 ml nasyconego $(NH_4)_2C_2O_4$ (cz. d. a.) i ok. 0,2 ml bromu (cz. d. a.). Zamiast HNO_3 używa się HCl (ch. cz.). W celu wywołania krystalizacji $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ wprowadza się gazowy HCl tuż pod powierzchnię nasyconego roztworu. Krystalizację powtarza się jeszcze 2 razy. W celu otrzymania produktu bezwodnego suszy się w temp. 200 °C. Uzyskuje się ok. 15 g bardzo czystego produktu.

2) Preparat „spektralnie czysty", nie zawierający Ba, Ca i Mg otrzymuje się [2] z preparatu cz. d. a. w podany sposób, stosując dokładnie wymyte naczynia, bezpopiołowe sączki i wodę dwukrotnie destylowaną. 375 g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się w 375 ml wody, roztwór w temp. 50 °C stęża do gęstości 1,39 (chroniąc go przed pyłem) i pozostawia przez noc do krystalizacji. Uzyskuje się ok. 200 g preparatu. Otrzymany preparat rozpuszcza się w 250 ml wody, sączy do stożkowej kolby i pod wyciągiem, chłodząc lodem, nasyca w ciągu 1—1,5 godz gazowym HCl. Kryształy odsącza się i suszy w temp. 40—50 °C. Uzyskuje się ok. 125 g preparatu zawierającego tylko ok. 0,005% Na. Powtarzając krystalizację w naczyniu platynowym, można usunąć i to zanieczyszczenie.

Z ługów pokrystalicznych przez odparowanie można uzyskać jeszcze znaczne ilości preparatu, lecz o zwykłej czystości odczynnika. Łączna wydajność może wynieść do 85%.

3) 100 g techn. $SrCO_3$ przemywa się [2] wodą w celu usunięcia siarczanów, dodaje 5—6 l wody wodociągowej i techn. HCl, dopóty, dopóki nie ustanie wydzielanie się CO_2, unikając jednak nadmiaru. Dodaje się $SrCO_3$ w celu zobojętnienia HCl, następnie 2—4 ml 30-proc. H_2O_2 i podgrzewa. Odsącza się osad $Fe(OH)_3$, do przesączu dodaje 4 ml HCl (1,19; ch. cz.), odparowuje na łaźni wodnej do gęstości 1,48—1,50 (15 °C) i chłodzi. Kryształy odsącza się i przemywa małą ilością zimnej wody. Z ługu pokrystalicznego przez dalsze odparowywanie i krystalizację można uzyskać jeszcze pewną ilość kryształów. Preparat jest cz. d. a. Wydajność ok. 80%.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. Przemyty osad $SrSO_4$, otrzymany przy oznaczaniu Ca (p. próba 9), praży się i waży. Masa $SrSO_4 \times 1{,}452$ = masa $SrCl_2 \cdot 6H_2O$.

2. Roztwór. 25 g preparatu rozpuszcza się w wodzie uzyskując 250 ml roztworu. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Wolny kwas lub zasada. Roztwór 10 g preparatu w 100 ml wody wolnej od CO_2 miareczkuje się 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl do pH 6,5. Nie powinno się zużywać więcej niż 0,25 ml 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 6 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml roz-

[1] R. W. Ward, R. K. Osterheld i R. D. Rosenstein, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 21.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 507.

tworu indyga (str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

6. *Żelazo.* Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl, 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 m NH_4SCN i 10 ml mieszaniny alkoholu amylowego i octanu amylu. (1 obj. : 1 obj.), dobrze miesza i pozostawia do rozwarstwienia się. Aby otrzymać takie same zabarwienie w ślepej próbie nie powinno się użyć więcej niż 0,01 mg Fe^{3+}.

7. *Metale ciężkie.* Rozpuszcza się 2 g preparatu w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza przez kilka sekund H_2S. Zabarwienie roztworu nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze przyrządzonym w następujący sposób: do 0,01 mg Pb^{2+} dodaje się 3 ml 5 n CH_3COOH, 0,01 mg Fe^{3+}, rozcieńcza do 40 ml, dodaje 10 ml 5 n NH_4OH i przepuszcza H_2S przez kilka sekund.

8. *Bar.* Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 25 ml wody, dodaje 1 kroplę lod. CH_3COOH i 0,5 ml 0,25 m K_2CrO_4. Nie powinno się pojawić zmętnienie ani osad.

9. *Wapń.* 2,5 g preparatu waży się dokładnie, dodaje 5 ml stęż. H_2SO_4 i odparowuje do sucha na łaźni piaskowej. Chłodzi się, do osadu dodaje 25 ml 60-proc. $HClO_4$ i znowu ogrzewa na łaźni piaskowej przez 10 min. Chłodzi się, dodaje 100 ml wrzącej wody i 5 ml rozc. H_2SO_4 (1 obj. : 1 obj.). Mieszając gotuje się przez kilka minut, pozostawia na noc, sączy przez bibułę (Whatman Nr 42) lub korundowy tygiel do sączenia i osad przemywa wodą do usunięcia kwasu. Osad zachowuje się do oznaczenia zawartości $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (p. próba 1,), a do przesączu dodaje 5 n NH_4OH w małym nadmiarze, gotuje, dodaje 1 g $(NH_4)_2C_2O_4$, po 30 min sączy, osad przemywa wodą, sączek spala, pozostałość zwilża H_2SO_4, praży i waży. Nie powinno pozostać więcej niż 8 mg osadu.

10. *Sód i potas* oznacza się fotometrem płomieniowym.

Strontowy siarczan

$SrSO_4$

Strontium sulfuricum — Сернокислый стронций, сульфат стронция — Strontium sulphate (sulfate) — Strontiumsulfat

C. cz. 183,68

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 3,92 (wg danych rentgen). W 100 g wody o temp. 25 °C rozpuszcza się ok. 0,01 g $SrSO_4$ ($I_r = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ w temp. 25 °C). Rozpuszczalność jego zwiększa się w obecności chlorków alkalicznych, $MgCl_2$ lub $CaCl_2$. W 100 ml 2 n HNO_3 rozpuszcza się ok. 0,31 g, a w 100 ml 2 n HCl — 0,21 g $SrSO_4$.

Wymagania techniczne [1]

Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) substancje rozp. w H_2O	0,4
2) wolny kwas (H_2SO_4)	0,020
3) wolna zasada	brak
4) substancje org.	brak
5) chlorki (Cl)	0,003
6) azotany (NO_3)	0,01
7) krzemiany (SiO_2)	wg przep.
8) metale ciężkie (Pb)	0,005
9) żelazo (Fe)	0,005
10) bar (Ba)	0,05
11) wapń (Ca)	0,4

[1]) Wg Rosina, 2. wyd. Takie same są wymagania wg WWT (1961).

Otrzymywanie

Bardzo czysty produkt otrzymuje się[1] wychodząc z bardzo czystego $Sr(NO_3)_2$. Trzykrotnie przekrystalizowany $Sr(NO_3)_2$ (p. metoda 1) rozpuszcza się w wodzie dwukrotnie destylowanej i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór ten ogrzewa się do wrzenia w kulistej kolbie i strąca $SrSO_4$ wlewając powoli roztwór 50 ml 36 n H_2SO_4 (ch. cz.) w 65 ml wody. Gdy osad osiądzie, usuwa się ciecz zanurzalnym sączkiem (pałeczką sączącą), a osad 5 razy przemywa 200 ml porcjami gorącej, podwójnie destylowanej wody. Ostatnie przemywanie należy wykonać w zlewce, w której później osad suszy się przez kilka godzin w temp. 200 °C. Uzyskuje się ok. 120 g preparatu. Nie powinien on zawierać więcej niż 0,0002% NO_3^-.

Strontowy węglan

$SrCO_3$

Strontium carbonicum — Углекислый стронций, карбонат стронция — Strontium carbonate — Strontiumcarbonat

C. cz. 147,63

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 3,586 (25 °C). Tt. 1497 °C (60 Atm). Silnie ogrzewany rozkłada się na SrO i CO_2. Prężność CO_2 osiąga wartość 1 Atm. w temp. ok. 1290 °C. W wodzie bardzo słabo rozp.: $I_r = 9{,}42 \cdot 10^{-10}$ (25 °C), łatwiej rozpuszcza się w wodzie zawierającej CO_2.

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-421	WWT (1961)		B.D.H.	Baker	Rosin
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	An. reag.	
Zawartość $SrCO_3$ min., %	98,0	99,0	98,0	98	99,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) wilgoć	0,5	0,5	0,5			
2) odczyn	wg przep.[2]	wg przep.				
3) substancje nierozp. w HCl	0,05	0,01	0,05		0,010	0,02
4) chlorki (Cl)	0,05	0,003	0,05	0,005	0,002	0,010
5) siarczany (SO_4)		0,005	0,01	0,01	0,005	
6) azotany (NO_3)		0,01	—		0,010	0,01
7) fosforany (PO_4)		0,002	—			0,001
8) węglany (Na_2CO_3)		0,05	—			0,05
9) metale ciężkie (Pb)	0,05				0,001	0,001
10) żelazo (Fe)		0,001	0,005	0,002	0,001	0,001
11) bar (Ba)		0,005	0,05		0,005	0,03
12) wapń ($CaCO_3$)	0,5	0,25	0,5			0,20
13) magnez i metale alkaliczne (SO_4)		0,3	—		0,2	0,30

[1]) R. Ward, R. K. Osterheld i R. D. Rosenstein, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 19.

[2]) Zawiesinę 20 g $SrCO_3$ w 50 ml wody pozostawia się na 2 godz, mieszając co pewien czas. Sączy się, przemywając zlewkę pierwszą partią przesączu. Do 25 ml przesączu dodaje się 2—3 krople 1-proc. fenoloftaleinv. Roztwór powinien być bezbarwny.

Otrzymywanie

Do roztworu $Sr(NO_3)_2$ lub $SrCl_2$ (cz. d. a., lub specjalnie oczyszczanego) wprowadza się strumień czystego NH_3 i CO_2. Osad przemywa się przez dekantację 8—10 razy wodą, odsącza i suszy.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. w CH_3COOH. 10 g $SrCO_3$ rozpuszcza się na gorąco w 20 ml lod. CH_3COOH i 100 ml wody. Sączy się, osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

2. Chlorki. 1 g $SrCO_3$ rozpuszcza się w 30 ml wody i 3 ml HNO_3, sączy i rozcieńcza do 100 ml. Do 20 ml dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Ewentualne zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

3. Azotany. Rozpuszcza się 2 g $SrCO_3$ w 5 ml lod. CH_3COOH i 15 ml wody, dodaje 20 ml 10 proc. H_2SO_4 i sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się 0,1 ml karminu indygowego (str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno się utrzymać przez 5 min.

4. Fosforany. Do 2g $SrCO_3$ dodaje się 20 ml wody i kroplami HCl, aż do rozpuszczenia się soli. Rozcieńcza się 20 ml wody, ogrzewa do wrzenia i dodaje 6 ml 25-proc. H_2SO_4. Po ½ godz sączy się i przemywa osad, uzyskując łącznie 50 ml przesączu. Do 25 ml przesączu dodaje się po 1 ml odczynnika na PO_4^{3-} (str. 397) i przez 10 min ogrzewa do temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w roztworze, zawierającym w tej samej objętości 0,01 mg PO_4^{3-}, 2 ml 25-proc. H_2SO_4 i po 1 ml odczynnika na PO_4^{3-}, z którym postępuje się analogicznie.

5. Węglany alkaliczne. 50 ml wody gotuje się z 2 g $SrCo_3$ przez 5 min, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy. Do 25 ml przesączu dodaje się 2 krople fenoloftaleiny. Jeżeli pojawi się różowe zabarwienie, powinno ono zniknąć po dodaniu najwyżej 0,25 ml 0,02 n HCl.

6. Bar. Do 0,5 g $SrCO_3$ dodaje się 10 ml wody i 2 ml HCl i roztwór odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody, sączy, w przesączu rozpuszcza 1 g $NaCH_3COO$, dodaje 1 kroplę lod. CH_3COOH i 5 kropli 10-proc. $K_2Cr_2O_7$. W ciągu 2 min nie powinno być zmętnienia.

7. Wapń. Do 1 g preparatu dodaje się 10 ml wody i 2 ml HNO_3 i odparowuje do sucha. Pozostałość proszkuje się i suszy przez 3 godz w temp. 120 °C. Dalej postępuje się jak w przypadku badania $Sr(NO_3)_2$. Osadu $CaSO_4$ nie powinno być więcej niż 8,0 mg.

8. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Zawiesinę 2 g preparatu w 20 ml wody ogrzewa się do wrzenia i dodaje kroplami lod. CH_3COOH do momentu rozpuszczenia się $SrCO_3$. Rozcieńcza się do 80 ml, zagotowuje, dodaje w nadmiarze 20-proc. $(NH_4)_2CO_3$ (ok. 20 ml) i postępuje dalej jak przy badaniu $Sr(NO_3)_2$ (str. 809) z tym, że osadu nie powinno być więcej niż 3,0 mg.

9. Metale ciężkie. Roztwór 4 g preparatu w 20 ml wody i 5 ml HCl odparowuje się do sucha„ pozostałość rozpuszcza w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

10. Żelazo. Do 1 g preparatu dodaje się 20 ml wody, 3 ml HCl, 5 kropli HNO_3 i ogrzewa do wrzenia. Chłodzi się, sączy (jeśli potrzeba) i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 20 mg $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Strontowy wodorotlenek

$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$

Strontium oxydatum hydricum — Гидрат окиси стронция, гидроокись стронция — Strontium hydroxide — Strontiumhydroxyd

C. cz. 265,76

Własności

Przezroczyste, pryzmatyczne, tetragonalne kryształy o gęstości ok. 1,90. Chciwie chłoną CO_2 przechodząc w $SrCO_3$. Ogrzane do temp. 100 °C lub powyżej tracą wodę krystalizacyjną; bezwodne topią się w temp. 375 °C, a w temp. ok. 500 °C zaczynają rozkładać się z wydzieleniem SrO. W 100 g wody rozpuszcza się 0,90 g preparatu w temp. 0 °C, a 47,71 g w temp. 100 °C. Roztwory wodne są silnie zasadowe.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY MXΠ-263-51[1]) Cz.	B.D.H. (Cz.)
Zawartość głównego składnika min., %		97
Straty prażenia maks., %	62	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl	0,01	
2) chlorki (Cl)	0,005	0,01
3) siarczany (SO_4)		0,02
4) żelazo (Fe)	0,001	
5) metale ciężkie (Pb)	0,001	
6) bar (Ba)	0,1	
7) wapń (Ca)	0,1	
8) metale alkaliczne i magnez (siarczany)	0,2	0,3

Otrzymywanie

Z dowolnej rozpuszczalnej soli strontowej i mocnego ługu[2]). Np. 200 g $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się w 400 g wody nie zawierającej CO_2 i w temp. 0 °C, w atmosferze wolnej od CO_2, wlewa kroplami równoważną ilość KOH (ch. cz., nie zawierającego węglanów ani siarczanów) rozpuszczonego w 1 l wody. Osad odsącza się, przemywa zimną wodą i ewentualnie przekrystalizowuje z gorącej wody.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 505.
[2]) G. F. Hüttig i A. Arbes: *Z. anorg. Chem.* 192, 225 (1930); p. też odsyłacz [1]).

Sulfaminowy kwas

NH_2SO_3H

(Kwas amino- lub amido-sulfonowy)

Acidum sulfamicum — Сульфаминовая кислота — Sulfamic (sulphamic) acid, amidosulfonic acid — Amidosulfonsäure

C. cz. 97,09

Własności

Krystaliczna, bezbarwna substancja, nie higroskopijna, o gęstości 2,03 (12 °C). Topi się w temp. 205 °C z rozkładem. W wodzie dobrze rozp.: w 100 g wody rozpuszcza się 14,69 g w temp. 0 °C, 47,08 g w temp. 80 °C. W roztworze wodnym powoli hydrolizuje tworząc NH_4HSO_4. Obecność H_2SO_4 zmniejsza rozpuszczalność w wodzie. Słabo rozp. w etanolu i metanolu, jeszcze mniej w acetonie, nie rozpuszcza się w eterze. Dobrze rozp. w rozpuszczalnikach zawierających azot, jak w ciekłym NH_3, pirydynie, formamidzie itp. Jest mocnym kwasem.

Wymagania techniczne

	B.D.H.	E. Merck	Rosin	WWT (1961)	
Gatunek	(Cz.)	zur Anal.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość NH_2SO_3H min., %	98	99,5	99,5—100,3	99,5—100,3	98,0—102,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp.		0,005	0,010	0,005	0,01
2) pozostałość po prażeniu	0,2	0,05	0,010	0,01	0,1
3) chlorki (Cl)		0,001	0,001	0,001	0,005
4) siarczany (SO_4)		0,025	0,050	0,025	0,10
5) azotany (NO_3)		0,002		0,002	0,004
6) metale ciężkie (Pb)		0,0005	0,001	0,0005	0,001
7) żelazo (Fe)		0,0005	0,0005	0,0005	0,002
8) substancje redukujące		wg przep.			

Otrzymywanie [1]

1) Do roztworu 82,5 g siarczanu hydroksyloaminy w 250 ml wody, oziębionego do temp. —30 °C lub niżej za pomocą mieszaniny alkoholu i stałego CO_2, wprowadza się ok. 100 g SO_2, który w tych warunkach skrapla się. Naczynie wstawia się do autoklawu i pozostawia pod ciśnieniem (ok. 4,5 Atm) w temp. pokojowej przez 24 godz. Zachodzi reakcja $(NH_3OH)_2SO_4 + 2SO_2 = 2NH_2SO_3H + H_2SO_4$. Nadmiar SO_2 usuwa się powoli przez zawór wylotowy, a resztę SO_2 z roztworu — przepuszczając powietrze. Kryształy preparatu odsącza się i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 47,5 g preparatu. Z pozostałego roztworu można otrzymać jeszcze 22,5 g preparatu przez dodanie 150 ml stęż. H_2SO_4 i ochłodzenie cieczy do temp. 0 °C. Wydajność ok. 72%.

2) Zamiast siarczanu hydroksyloaminy można użyć oksymu acetonu. Do roztworu 50 g $(CH_3)_2C = NOH$ w 50 ml wody dodaje się nadmiar ciekłego

[1]) H. H. Sisler i L. E. Audrieth, p. Inorganic Syntheses, t. II, str. 176.

SO_2 (ok. 50 g), mieszaninę umieszcza w autoklawie i pozostawia w temp. pokojowej pod ciśnieniem na 5 godz. Zachodzi reakcja $(CH_3)_2C=NOH + SO_2 + H_2O = (CH_3)_2CO + NH_2SO_3H$. Nadmiar SO_2 wypuszcza się powoli przez zawór wylotowy, kryształy odsącza, przemywa alkoholem, a w końcu eterem. Uzyskuje się 60 g preparatu (wydajność 90%).

3) Oczyszczanie handlowego preparatu. 125 g preparatu rozpuszcza się w 300 ml wody w temp. 70—75 °C i gorący roztwór 3 razy sączy przez lejek Büchnera. W czasie tego możliwie szybko przeprowadzanego sączenia temp. obniża się o 20—25 °C. Wydzielone kryształy odrzuca się. Końcowy przesącz, mieszając, szybko chłodzi się za pomocą mieszaniny soli i lodu i zostawia w tej oziębiającej kąpieli na 30 min. Kryształy odsącza się, przemywa 50 ml zimnej wody, dwukrotnie bezw. alkoholem, a w końcu eterem. Suszy się na powietrzu przez godzinę na talerzu przykrytym bibułą.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość NH_2SO_3H. 0,4 g preparatu, suszonego przez 2 dni nad H_2SO_4, rozpuszcza się w 30 ml wody i miareczkuje 0,1 n NaOH w obecności fenoloftaleiny. 1 ml 0,1 n NaOH = 009709 g NH_2SO_3H.

2. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 100 ml wody i ogrzewa przez 30 min na łaźni wodnej. Osad odsącza się, przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Nie może go być więcej niż 0,5 mg.

3. Pozostałość po prażeniu. Praży się 5 g preparatu. Pozostałości nie powinno być więcej niż 0,5 mg.

4. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 10 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Cl^-.

5. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody. Do 20 ml roztworu dodaje się 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,2 mg SO_4^{-2}.

6. Metale ciężkie. 4 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, zobojętnia amoniakiem (papierek lakmusowy) i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 ml Pb^{2+}, 2 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 2 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie powinien być ciemniejszy od roztworu A.

7. Żelazo. 2 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

Sulfurylu chlorek

SO_2Cl_2

Хлористый сульфурил — Sulphuryl (sulfuryl) chloride — Sulfurylchlorid

C. cz. 134,97

Własności

Bezbarwna, ruchliwa ciecz, żółknąca po dłuższym staniu na skutek częściowej dysocjacji na SO_2 i Cl_2, nieco dymiąca na powietrzu, o przenikliwym

zapachu. Gęstość 1,6674 (20 °C), tt. —54,1 °C, tw. 69,2 °C. Woda stopniowo rozkłada SO_2Cl_2 na H_2SO_4 i HCl. Z alkaliami reaguje bardzo gwałtownie. Rozpuszcza się w benzenie, toluenie, eterze i innych rozpuszczalnikach org.

Wymagania techniczne

	WWT (1962)		HKXП TУ 45-40[1])	E. Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	LAB
Zawartość SO_2Cl_2 min., %	99,0	98		99
Co najmniej 95% obj. destyluje w zakresie temp., °C	68—70	—	67—70,2	68—70
Gęstość w temp. 20°C	1,67	—	1,655—1,675	1,655—1,667
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) metale ciężkie (Pb)	0,001	—		0,001
2) żelazo (Fe)	0,0005			0,0005
3) substancje nielotne	—	0,05		

Otrzymywanie [1) 2)]

Otrzymuje się przez połączenie SO_2 z Cl_2 w obecności kamfory lub węgla aktywowanego jako katalizatora.

1) Chłodnicę kulkową, o co najmniej 6 kulkach, napełnia się od góry do połowy watą szklaną, a następnie warstwą gruboziarnistego węgla aktywowanego. Chłodnicę ustawia się pionowo za pomocą korka gumowego na kolbie ssawkowej o poj. 0,5—1 l, której nasadkę łączy się z rurką zawierającą $CaCl_2$ (w celu zabezpieczenia przed wilgocią). Cl_2 i SO_2 najlepiej jest pobierać z butli stalowych, gdyż w ten sposób można przez dłuższy czas utrzymać stałą prędkość przepływu tych gazów. Gazy suszy się w płuczkach ze stęż. H_2SO_4. Płuczki pozwalają kontrolować prędkość przepływu gazów, które powinny płynąć z szybkością 3—4 pęcherzyków na sekundę. Gazy przez T-rurkę wprowadza się najpierw do kolby z płaskim dnem, w której się mieszają, a następnie mieszaninę (po usunięciu powietrza z kolby) kieruje się przez rurkę do górnej części chłodnicy chłodzonej wodą wodociągową. Rurkę łączy się z chłodnicą za pomocą korka gumowego. Po upływie 20—30 min zaczyna ściekać SO_2Cl_2 do kolby ssawkowej. Jeśli zwilży się watę szklaną w pierwszej górnej kulce kilkoma ml SO_2Cl_2, ciecz zacznie wcześniej ściekać. W ciągu godziny otrzymuje się 150 g SO_2Cl_2. Ilość tę można zwiększyć zwiększając prędkość przepływu obu gazów. Otrzymany produkt jest czysty i wystarczy go tylko jeden raz poddać frakcyjnej destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym.

2) Chłodzona wodą z lodem kolba o poj. 0,5 l z dwiema szyjkami zaopatrzona jest w rurkę z $CaCl_2$ i rurkę sięgającą do dna kolby. Rurkę tę łączy się z trójnikiem umożliwiającym równoczesne wprowadzanie SO_2 i Cl_2 do kolby. Do kolby dodaje się 10 g grubo pokruszonej kamfory i wpuszcza uprzednio dobrze osuszony SO_2 dopóty, dopóki kamfora nie nasyci się tym

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 508.
[2]) F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 347.

gazem, topiąc się przy tym. 1 g kamfory absorbuje 0,88 g SO_2 (pod ciśnieniem 725 mm Hg). Następnie wpuszcza się Cl_2, który rozpuszcza się w cieczy, odbarwiając się przy tym. Po nasyceniu chlorem znowu wpuszcza się SO_2, a później Cl_2 postępując tak dotąd, aż otrzyma się ok. 30 g SO_2Cl_2. Wtedy można wpuszczać oba gazy jednocześnie.

Po otrzymaniu wystarczającej [1] ilości SO_2Cl_2, destyluje się go z łaźni wodnej odbierając frakcję wrzącą w granicach 69—70 °C. Ponieważ zawiera ona jeszcze nieco kamfory, powtarza się destylację.

[1]) Podana ilość kamfory wystarcza do otrzymania 500 g SO_2Cl_2.

Talawy azotan

$TlNO_3$

Thallium nitricum oxydulatum — Азотнокислый таллий (I), нитрат таллия — Thallous nitrate, thallium nitrate — Thallium (I)-nitrat

C. cz. 266,37

Własności

Bezbarwne, rombowe kryształy (przechodzące w temp. 75 °C w odmianę heksagonalną, a w temp. 142 °C w regularną) o gęstości 5,56 i tt. 206 °C. W temp. 450 °C rozkładają się (głównie na Tl_2O_3 i N_2O_3). Rozp. w wodzie, nie rozp. w alkoholu. W 100 g wody rozpuszcza się [1]

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
$TlNO_3$, g	3,81	9,55	20,9	46,2	111,0	413

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia [2] jest następująca:

% wag.	2,2	3,2	5,0
d^{15}	1,0186	1,0269	1,0439

Substancja *trująca*.

Wymagania techniczne

Gatunek	ТУ МХП-593-52 Cz.	B.D.H. (Cz.)	Rosin
Zawartość $TlNO_3$ min., %	99	98	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01		wg przep.
2) substancje strącalne NH_4OH	0,01		wg przep.
3) substancje niestrącalne $(NH_4)_2S$	0,1		0,20
4) chlorki (Cl)		0,005	wg przep.
5) siarczany (SO_4)		0,02	wg przep.
6) metale ciężkie	0,005 (Cu)		0,005 (Pb)
7) żelazo (Fe)	0,001		0,002

[1]) D'Ans i Lax, str. 938.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 518.

Otrzymywanie [1]

20 g metalicznego [2] Tl rozpuszcza się, ogrzewając w 50 ml 12-proc. HNO_3 (cz. d. a.). Roztwór sączy się, odparowuje w temp. 100 °C do początku krystalizacji i odsącza kryształy. Z ługu pokrystalicznego otrzymuje się jeszcze pewną ilość kryształów (razem ok. 25 g).

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Rozpuszczalność. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 40 ml ciepłej wody i chłodzi. Nie powinno być osadu, a roztwór powinien być klarowny (*roztwór S*).

2. Chlorki. 5 ml roztworu S rozcieńcza się do 10 ml, dodaje 0,5 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. W ciągu 2 min nie może pojawić się zmętnienie.

3. Siarczany. Do 5 ml roztworu S dodaje się 2 krople CH_3COOH i 5 kropli 5-proc. $Ba(NO_3)_2$. W ciągu 10 min nie powinno być zmętnienia.

4. Substancje strącalne amoniakiem. Ogrzewa się 20 ml roztworu S do wrzenia i dodaje 5 kropli NH_4OH. Nie może być zmętnienia.

5. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Roztwór z poprzedniego oznaczenia rozcieńcza się do 90 ml, dodaje 1 ml NH_4OH i przepuszcza H_2S. Po skończonym strącaniu rozcieńcza się do 100 ml, miesza i sączy nie przemywając osadu. 50 ml przesączu odparowuje się do kilku ml, dodaje 5 kropli H_2SO_4 i praży. Wyprażonego osadu może być najwyżej 1,0 mg.

6. Żelazo. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 15 ml wody i dodaje 1 ml HCl. Odsącza się osad TlCl i przemywa go kilkoma ml wody. Do przesączu dodaje się 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), silnie wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Czerwone zabarwienie warstwy butanolowej nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

7. Inne metale. Rozpuszcza się 1 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,025 mg Pb^{2+} i 1,0 ml 1 n HCl i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1,0 ml 1 n HCl i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

Talawy chlorek

TlCl

Thallium chloratum oxydulatum — Хлористый таллий (I), хлорид таллия (I) — Thallium (thallous) chloride — Thallium (I) chlorid

C. cz. 239,82

Własności

Bezbarwna substancja krystaliczna (regularny układ), zabarwiająca się na fioletowo na świetle, o gęstości 7,00 (30 °C) i tt. 430 °C. W 100 g wody rozpuszcza się 0,17 g w temp. 0 °C, 0,32 g w temp. 20 °C i 2,38 g w temp. 100 °C. W alkoholu nie rozpuszcza się. HCl zmniejsza rozpuszczalność TlCl w wodzie. *Trująca.*

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 518.

[2]) W handlu znajduje się Tl o czystości do 99,999%. Oczyszczanie techn. talu, p. otrzymywanie Tl_2SO_4 (metoda 2).

Otrzymywanie [1]

Do wrzącego, rozc. np. 2-proc. roztworu Tl_2SO_4 lub $TlNO_3$ wlewa się rozcieńczony HCl dopóty, dopóki strąca się osad TlCl. Po ochłodzeniu zlewa się ciecz znad osadu, który przemywa się wodą i suszy w suszarce w temp. 110 do 120 °C.

W celu oczyszczenia można TlCl ponownie przekrystalizować z gorącej wody.

Talawy siarczan

Tl_2SO_4

Thallium sulfuricum oxydulatum — Сернокислый таллий (I), сульфат таллия (I) — Thallium (thallous) sulphate (sulfate) — Thallium (I)-sulfat

C. cz. 504,80

Własności

Białe, rombowe kryształy o gęstości 6,765 (30 °C) i tt. 632 °C, po silniejszym ogrzaniu ulatniające się bez rozkładu. W 100 g wody rozpuszcza się 2,70 g w temp. 0 °C, 4,87 g w temp. 20 °C i 18,47 g w temp. 100 °C. Substancja *toksyczna*.

Gęstość [2] roztworów wodnych w zależności od stężenia jest następująca:

% wag.	1	2	3	4	5
d^{20}	1,0076	1,0170	1,0265	1,0360	1,0456

Wymagania techniczne wg B. D. H. dla gatunku „AnalaR"

Zawartość Tl_2SO_4 min., %	99
pH 2-proc. roztworu	$\geqslant 3{,}0$
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) chlorki (Cl)	0,01
2) azotany (NO_3)	0,002
3) miedź (Cu)	0,01

Otrzymywanie

1) Czysty Tl rozpuszcza się w ciepłym, niezbyt rozc. H_2SO_4 (cz.) i roztwór stęża do początku krystalizacji. Kryształy przekrystalizowuje się z gorącej wody i suszy w temp. 170 °C.

2) Techn. Tl rozpuszcza się [1] w gorącym, rozc. HNO_3, ogrzewa z małym nadmiarem stęż. H_2SO_4, aż zaczną wydzielać się dymy H_2SO_4, dodaje wody w nadmiarze i odsącza osad $PbSO_4$. Małe ilości utworzonej soli talowej redukuje się za pomocą SO_2.

[1] E. Dönges, p. Brauer, t. I, str. 769.
[2] D'Ans i Lax, str. 806.

Z roztworu Tl_2SO_4 strąca się kwasem solnym TlCl, który rozpuszcza się w gorącym, rozc. H_2SO_4. W końcu roztwór Tl_2SO_4, zawierający nadmiar H_2SO_4, elektrolizuje się, stosując małą gęstość prądu. Elektrodami są krótkie druty Pt, kontaktujące z roztworem tylko na długości 1 cm. Anodę, wtopioną w rurkę szklaną, przeprowadza się przez roztwór tak, że krótki, wolny koniec drutu Pt znajduje się na dnie naczynia. Katoda zanurzona jest w roztworze tuż pod powierzchnią. Wydzielony Tl często usuwa się z katody za pomocą wąskich, szklanych widelczyków. Po przemyciu wodą czysty Tl rozpuszcza się w H_2SO_4 (p. metoda 1).

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość Tl_2SO_4. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody i dodaje 60 ml stęż. HCl. Energicznie miesza się i miareczkuje 0,05 m KJO_3, dodając 0,5 ml $CHCl_3$ przy końcu reakcji i dalej miareczkując, aż kuleczki chloroformu staną się bezbarwne. 1 ml 0,05 m KJO_3 odpowiada 0,02524 g Tl_2SO_4.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie może być większa od pojawiającej się po dodaniu 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$ do 50 ml wody zawierającej 0,1 mg Cl^-.

4. Azotany. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 0,5 ml roztworu indyga (str. 403), 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie może zniknąć całkowicie.

5. Miedź. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 40 ml wody i dodaje 10 ml 5 n NH_4OH. Niebieskie zabarwienie nie może się pojawić.

Talawy wodorotlenek

TlOH

Thallium oxydulatum hydricum — Гидрат закиси таллия, гидроокись таллия (I) — Thallium (thallous) hydroxide — Thallium (I)-hydroxyd

C. cz. 221,38

Własności

Żółte igły, łatwo ciemniejące, o gęstości 7,44. Chciwie wiążą CO_2, tworząc Tl_2CO_3. Rozpuszczają się dobrze w wodzie i alkoholu. Rozpuszczalność *m* w molach TlOH na litr roztworu w zależności od temp. wynosi

t, °C	0	19,5	40	59,4	78,5	99,2
m, mol TlOH/1 l	1,151	1,582	2,240	3,281	4,673	6,708

Substancja ta atakuje szkło, szczególnie na gorąco. *Toksyczna.*

Otrzymywanie [1]

Do gorącego roztworu czystego Tl_2SO_4 dodaje się obliczoną ilość $Ba(OH)_2$ w postaci roztworu i odsącza $BaSO_4$. Otrzymuje się roztwór TlOH, z którego przez odparowanie w próżni można uzyskać preparat w stanie stałym.

Talowy chlorek

$TlCl_3 \cdot 4H_2O$ $TlCl_3$

Thallium chloratum oxydatum — Хлористый таллий (III), хлорид таллия (III) — Thallium trichloride, thallic chloride — Thallium (III)-chlorid

C. cz. 382,79 C. cz. 310,73

Własności

$TlCl_3 \cdot 4H_2O$ — bezbarwne kryszały, rozpływające się na wilgotnym powietrzu, topiące się w temp. 43 °C. Łatwo rozp. w wodzie, alkoholu i eterze. Roztwory wodne, nasycone (w temp. 17 °C ok. 86% $TlCl_3 \cdot 4H_2O$) mają odczyn silnie kwaśny na skutek hydrolizy. Z silnie rozc. roztworów wydziela się brunatny $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$.

$TlCl_3$ — silnie higroskopijna substancja, topiąca się w temp. 155 °C z wydzieleniem Cl_2. Rozpuszcza się dobrze w wodzie, alkoholu i eterze.

Otrzymywanie [2]

1) Przez zawiesinę TlCl w niezbyt dużej ilości wody przepuszcza się Cl_2, ogrzewając przy tym powoli prawie do wrzenia. Gdy rozpuści się utworzony związek pośredni (chlorek talawo-talowy), odparowuje się roztwór w temp. 60—70 °C na łaźni wodnej i dalej przepuszcza się Cl_2, aż otrzyma się ciecz o konsystencji syropu. Roztwór ten wstawiony do mieszaniny oziębiającej zaraz krzepnie, tworząc gęstą papkę igiełkowatych kryształów $TlCl_3 \cdot 4H_2O$. Jeśli chłodzi się wolniej, uzyskuje się większe kryształy. Kryształy szybko odsącza się i przez 24 godz suszy nad H_2SO_4 i KOH.

2) W celu otrzymania bezw. $TlCl_3$ nie odwadnia się hydratu, gdyż rozkłada się on przy tym do TlCl, lecz działa na niego $SOCl_2$ lub $COCl_2$. Tworzy się $TlCl_3$, SO_2 (względnie CO_2) i HCl. Reakcję przeprowadza się w rurze ciśnieniowej, w której przez chłodzenie skrapla się kilka ml Cl_2. Po dodaniu $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ i nadmiaru $SOCl_2$ rurę zatapia się. Po ogrzaniu rury do temp. pokojowej zachodzi gwałtowna reakcja, którą można osłabić, chłodząc rurę ponownie. Już w temp. pokojowej tworzą się białe, heksagonalne kryształy. Gdy reakcja ustanie, chłodzi się dolną część rury stałym CO_2 (w celu obniżenia ciśnienia) i otwiera rurę. Nadmiar $SOCl_2$ oddestylowuje się, ogrzewając produkt reakcji w kolbie zaopatrzonej w szlify i umieszczonej na łaźni wodnej, a resztę $SOCl_2$ usuwa się, stosując próżnię. Jeśli zachowano warunki ostrożności, tz. powoli ogrzewano do temp. pokojowej, otrzymany $TlCl_3$ zawiera najwyżej 0,2% TlCl.

[1]) J. Johnston: *Z. physic. Chem.* **62**, 341 (1908).
[2]) Dönges, p. Brauer, t. I, str. 770.

Tellur

Te

Tellurium — Теллур — Tellurium — Tellur

C. at. 127,60

Własności

Znany jest w 2 postaciach: jako krystaliczny i bezpostaciowy. Ta ostatnia postać różni się od krystalicznej tylko stopniem rozdrobnienia.

Krystaliczny Te jest szarobiały, błyszczący i kruchy, o budowie heksagonalnej i gęstości 6,23—6,31 (wg różnych badaczy dla Te spektralnie czystego). Tellur bezpostaciowy jest ciemnoszary lub brunatny i ma gęstość 5,82—5,87. Topi się w temp. 452 °C, wrze w temp. 1390 °C.

Pali się zielononiebieskim płomieniem, tworząc TeO_2. Nie rozpuszcza się w wodzie, benzenie, CS_2; nie działają na niego HF, HCl, HBr i HJ, rozpuszcza się w HNO_3 (40-proc.), w stęż. lub dymiącym H_2SO_4 (tworząc roztwór czerwony). W obecności powietrza rozpuszcza się w stęż. roztworach KOH, dając roztwór ciemnoczerwony. Reaguje z halogenami, nie łączy się z S i Se.

Związki Te działają *trująco*, lecz działanie to jest dla różnych związków różne i zależy od indywidualnej wrażliwości osobnika. Cechą charakterystyczną przy zatruciach tellurem jest pojawienie się zapachu czosnku w wydychanym powietrzu, występujące już po kilku minutach i utrzymujące się dniami, a nawet tygodniami.

Wymagania techniczne wg GOST 9514-60

Gatunek	T-W3	T-A1	T-1	T-2
Zawartość Te min., %	99,996	99,93	99,0	96,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) selen	0,001	0,01	0,1	1,5
2) ołów	0,0001	0,001	0,2	1,0
3) miedź	0,0001	0,002	0,05	0,3
4) siarka	—	0,05	0,05	0,2
5) sód	0,001	0,01	0,05	0,3
6) krzem	0,0001	0,001	0,05	0,2
7) glin	0,0001	0,001	0,1	0,1
8) żelazo	0,0001	0,001	0,15	0,15
9) łącznie zanieczyszczeń	0,004	0,07	1,0	4,0

U w a g i. *1. Te gatunku T-W3 może zawierać jeszcze Ag, Bi, Sb, Mg, As, Sn i Au w ilości do 0,0001% dla każdego z nich oraz chlor (chlorki) rozp. w wodzie, w ilości do 0,001%. Zawartość Te oznacza się z różnicy: 100 — suma oznaczanych zanieczyszczeń (w %).*

2. W tellurze gatunku T-A1 dopuszcza się zawartość Sn w ilości do 0,005% i Ag do 0,001%. Oznaczanie zawartości Te jak powyżej.

3. W tellurze gatunku T-1 i T-2 tellur oznacza się na podstawie analizy chemicznej (wg metod uzgodnionych z odbiorcą).

Otrzymywanie

1) 50 g techn. Te rozpuszcza się[1] pod wyciągiem w 250—300 ml HNO_3 (1,34). Dodaje się 20 g CrO_3 w celu utlenienia H_2TeO_3 do H_2TeO_4, odparowuje roztwór do początku krystalizacji i chłodzi. Kryształy odsącza się, przemywa dwukrotnie małymi porcjami HNO_3, rozpuszcza w potrójnej ilości gorącej wody i do roztworu dodaje podwójną objętość HNO_3 (1,4; ch. cz.). Kryształy H_2TeO_4 odsącza się, rozpuszcza w wodzie, ponownie strąca kwasem azotowym, a następnie 2 razy przekrystalizowuje z wody. Oczyszczony H_2TeO_4 rozpuszcza się w 850 ml wody, zakwasza HCl (ch. cz.), ogrzewa i nasyca SO_3 przez 1,5—2 godz. Mieszaninę utrzymuje się przez godzinę w temp. 60—70 °C, chłodzi, odsącza osad Te, przemywa dwukrotnie HCl, a następnie wodą, aż usunie się Cl^-, dokładnie odsącza i suszy przez 2 godz w temp. 100 °C. Uzyskuje się 45—47 g Te (wydajność 90—95%).

2) Handlowy Te w celu dalszego oczyszczenia[2] po sproszkowaniu w moździerzu agatowym destyluje się w strumieniu H_2. W tym celu Te w dużej łódeczce kwarcowej wstawia się do przedniej części rury kwarcowej, przepuszcza strumień czystego i suchego H_2 i stopniowo ogrzewa łódeczkę do temp. czerwonego żaru. Te topi się, a potem wytwarza zielonkawożółte pary, które kondensują się w zimniejszej części rury. Destylację przerywa się, gdy ulotni się 9/10 telluru. W pozostałej reszcie znajdują się trudniej lotne metale. Po ochłodzeniu w strumieniu H_2 łatwo można oddzielić Te od ścian rury i wyjąć za pomocą pincetki z platynowymi końcami. Oczyszczony Te rozpuszcza się w stęż. HCl z dodatkiem małej ilości HNO_3, rozkłada nadmiar HNO_3 przez dłuższe ogrzewanie i rozcieńcza taką ilością wody, żeby jeszcze nie zachodziła hydroliza (nie wydziela się TeO_2). Przesączony roztwór redukuje się świeżo przedestylowanym roztworem $N_2H_4 \cdot H_2O$. Osad Te przemywa się wodą, potem alkoholem i suszy w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4. Uzyskany proszek Te rozpuszcza się w HNO_3 (1,25) w temp. 70 °C (w wyższej temp. strąca się trudno rozp. TeO_2). Po stężeniu tego roztworu wydziela się zasadowy azotan $Te_2O_3(OH)NO_3$ w postaci dużych, dobrze wykształconych kryształów, które jeszcze raz przekrystalizowuje się z HNO_3, a następnie praży w tyglu porcelanowym w piecu elektrycznym, przeprowadzając w TeO_2. Dwutlenek telluru rozpuszcza się w HCl (1,12), redukuje roztworem $N_2H_4 \cdot H_2O$, oraz przemywa i suszy jak poprzednio. Ponieważ proszek Te zawsze częściowo utlenia się do TeO_2 topi się go w strumieniu H_2 i utrzymuje w stanie płynnym dopóty, dopóki TeO_2 nie zredukuje się i powierzchnia Te nie będzie zupełnie czysta. Otrzymany Te jest bardzo czysty, ale gdyby to nie wystarczało, można go jeszcze przedestylować w wysokiej próżni i w możliwie niskiej temp., stosując łódeczkę kwarcową i rurę kwarcową zatopioną z jednej strony.

3) Koloidalny Te. 2—3 g $H_2TeO_4 \cdot H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się[3] w 1 l najczystszej wody destylowanej i roztwór ogrzewa na łaźni wodnej do temp. 40—50 °C. Wyższa temperatura może spowodować zżółknięcie roztworu, jeśli woda lub naczynie nie były zupełnie czyste. Do roztworu kroplami dodaje się silnie rozc. roztwór $N_2H_4 \cdot H_2O$ (1 : 2000) do chwili, gdy barwa roztworu nie będzie się już zmieniać. Nadmiaru hydrazyny należy unikać, gdyż zol jest

[1] Kariakin i Angiełow, str. 519.
[2] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 395.
[3] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 396.

bardzo nietrwały i łatwo koaguluje. Roztwór przelewa się do dializatora i dializuje dopóty, dopóki się go całkowicie nie oczyści. Zanieczyszczony zol przy sączeniu w znacznej części ulega koagulucji.

Tellurowodór

H_2Te

Hydrogenium telluratum — Теллуроводород — Hydrogen telluride — Tellurwasserstoff

C. cz. 129,62

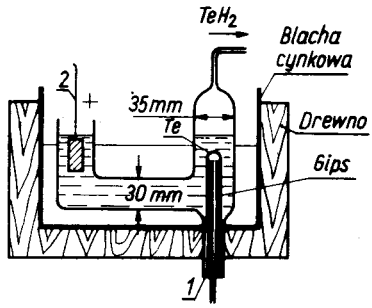
Własności

Bezbarwny gaz o nieprzyjemnym, przypominającym AsH_3 zapachu, *trujący*. Gęstość ciekłego H_2Te = 2,681 (—12,1 °C), tt. —49 °, tw. —2 °C. Rozkłada się (z wydzielenia Te) w obecności śladów powietrza i wilgoci, a także na korku i gumie (dlatego przy syntezie należy stosować szlify). Co do wpływu temperatury i światła zdania są sprzeczne [1].

Rozpuszcza się w wodzie, lecz szybko rozkłada się. Nasycony roztwór jest ok. 0,1 m i ma odczyn kwaśny ($K_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ w temp. 18 °C).

Otrzymywanie

Aparat [2] do otrzymywania H_2Te (rys. 27) składa się ze szklanego elektrolizera wstawionego do wanienki z blachy cynkowej, otoczonej izolacją



Rys. 27. Otrzymywanie H_2Te (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 396, rys. 174)

cieplną i włożonej do drewnianej skrzyneczki. Od dołu przez nasadkę *1* wchodzi katoda. Sporządza się ją w ten sposób: w cienkościennej, jednostronnie zatopionej rurce szklanej topi się kilka gramów Te i wstawia drut miedziany,

[1]) Wg L. Mosera i K. Ertla (*Z. anorg. Chem.* **118**, 282 (1921) zupełnie czysty i suchy H_2Te nie rozkłada się w temp. pokojowej pod wpływem światła (dziennego i ultrafioletowego), podczas gdy ciekły H_2Te szybko rozkłada się pod wpływem światła.

[2]) F. Fehér, p. Brauer, t. I. str. 396.

zanim Te skrzepnie. Po ochłodzeniu wypełnia się wolną przestrzeń nad Te gipsem. Odcina się koniec rurki szklanej w ten sposób, że po nacięciu szkła w miejscu, gdzie jeszcze jest Te, ogrzewa się ją nieco i zanurza w wodzie.

Anodą *2* jest blaszka platynowa, a elektrolitem 50-proc. H_4SO_2 (cz. d. a.), który chłodzi się mieszaniną oziębiającą (np. ze stałym CO_2). Elektrolizę przeprowadza się w zaciemnionym pokoju, stosując prąd o natężeniu 4,5 A i napięciu 75—110 V i regulując ciśnienie tak, aby kwas przykrywał katodę (Te) tylko cienką warstewką. Temperaturę kwasu utrzymuje się w pobliżu 0 °C, regulując chłodzenie z zewnątrz i ogrzewanie prądem elektrycznym.

Wydziela się gaz, który oprócz H_2 zawiera do 45% H_2Te. Gaz ten suszy się za pomocą $CaCl_2$ i P_2O_5 (na wacie szklanej) i kondensuje ciekłym powietrzem. Oczyszcza się przez frakcyjną destylację.

Jeśli potrzebny jest specjalnie czysty H_2Te, usuwa się resztki H_2 przez kilkakrotne topienie i zestalanie H_2Te w próżni, a inne zanieczyszczenia — przez frakcyjną destylację lub sublimację w wysokiej próżni, odrzucając znaczną ilość przedgonu i niedogonu.

H_2Te przechowuje się w ciemności w stanie ciekłym w niskiej temperatrze albo w stanie gazowym w zatopionych kolbach. Nie można go przechowywać nad Hg, gdyż reaguje z nią.

Tellurowy kwas

$H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ (lub H_6TeO_6)

Acidum telluricum — Теллуровая кислота — Telluric acid — Tellursäure

C. cz. 229,64

Własności

Bezbarwna, krystaliczna substancja o gęstości 3,071 (dla odmiany jednoskośnej) lub 3,17 (dla regularnej), nie zmieniająca się na powietrzu. Ogrzewana przechodzi w granicach temp. 100—220 °C w nierozp. w wodzie kwas polimetatellurowy, powyżej temp. 220 °C w TeO_3, a powyżej temp. 395 °C zaczyna się rozkład na TeO_2 i O_2.

H_6TeO_6 jest słabym kwasem ($K_1 = 2{,}09 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 6{,}46 \cdot 10^{-12}$). Rozpuszcza się dobrze w wodzie, nie rozpuszcza w stęż. HNO_3.

Rozpuszczalność [1] jest następująca:

temp. °C	10	30	40	60	80	100	110
% wag.	25,29	33,36	36,38	43,67	51,55	60,84	ok.67

Z roztworów wodnych w pobliżu temp. 0 °C można uzyskać kryształy $Te(OH)_6 \cdot 4H_2O$.

[1]) F. Mylius, p. Gmelin, Nr systematyczny **11** (Te), str. 298.

Tellurowy kwas

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY PY 720-52[1]) Cz.	B.D.H. AnalaR
Zawartość H_6TeO_6 min., %	97,5	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)		0,001
2) azotany (NO_3)		0,05
3) siarczany (SO_4)	0,2	0,01
4) selen (Se)		wg przep.
5) żelazo (Fe)	0,02	0,001

Otrzymywanie

1) 10 ml stęż. HNO_3 (cz.) i 3 ml stęż. HCl (cz.) ogrzewa się[2]) do wrzenia z 10 g sproszkowanego Te w stożkowej kolbie o pojemności 200 ml, zaopatrzonej w doszlifowaną rurkę długości 1 m (wyciąg). Po rozpuszczeniu się Te dodaje się małymi porcjami roztwór zawierający 9 g $HClO_3$. Roztwór ten można otrzymać, działając odpowiednią ilością H_2SO_4 na nasycony roztwór 20 g $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$. Po wlaniu każdej porcji $HClO_3$ ciecz gotuje się i wstrząsa, aż ustanie wydzielanie się Cl_2 (na skutek utleniania się H_2TeO_3). Unika się w ten sposób tworzenia łatwo eksplodujących tlenków chloru. Po skończonej reakcji sączy się ciecz (przez azbest) i stęża w próżni, ogrzewając na łaźni wodnej, przy czym uchodzi znaczna ilość Cl_2. Gdy w kolbie pojawią się pierwsze kryształy, przelewa się ciecz do parownicy porcelanowej, jeszcze nieco stęża, chłodzi i dodaje stęż. HNO_3 (pół objętości roztworu). Kryształy odsącza się i suszy w próżni w celu usunięcia resztek Cl_2 oraz tlenków chloru i azotu.

2) W kolbie kulistej o poj. 500 ml 12,75 g drobno sproszkowanego Te zwilża[3]) się 5 ml 50-proc. HNO_3 i pod wyciągiem dodaje $HClO_3$. Potrzebną ilość $HClO_3$ przyrządza się przez dodanie letniej mieszaniny 40 ml wody i 7,2 ml stęż. H_2SO_4 do roztworu 24 g $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ w 100 ml wody. Po 5 godz sączy się przez szklany sączek i ewentualnie osad $BaSO_4$ ługuje wodą. Ok. 1/4 część objętości otrzymanego roztworu $HClO_3$ wlewa się do kolby. Kolbą silnie się porusza. Ciecz szybko ogrzewa się do wrzenia i wydziela się Cl_2 w wyniku reakcji $5\,Te + 6\,HClO_3 + 12\,H_2O = 5\,H_6TeO_6 + 3\,Cl_2$. Nie można zmniejszyć tempa reakcji przez chłodzenie, gdyż może wydzielić się trudno rozp. TeO_2. Gdyby białe kłaczki TeO_2 wydzieliły się, trzeba ciecz przez dłuższy czas ogrzewać na lejku powietrznym.

Gdy ustanie wydzielanie się Cl_2, wlewa się resztę roztworu $HClO_3$ w większych porcjach; roztwór stale mieszany powinien wrzeć dopóty, dopóki Te nie rozpuści się i nie ustanie wydzielanie się Cl_2. Następnie roztwór przelewa się do parownicy, odparowuje mniej więcej do 1/3 pierwotnej objętości, stawia na lodzie i miesza. Wydzielony, biały krystaliczny proszek odsącza się na sączku szklanym i rozpuszcza w gorącej wodzie, dodaje kilka kropli rozc. $AgNO_3$, odsącza AgCl i roztwór ponownie odparowuje do po-

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 287.

[2]) J. Meyer i H. Moldenhauer: *Z. anorg. Chem.* **119**, 132 (1921).

[3]) J. Meyer i M. Hodowatyj: Ber. **81**, 119 (1948); J. Meyer i W. Franke: *Z. Anorg. Chem.* **193**, 191 (1930) i F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 407. Inne metody, p. Gmelin, Nr systematyczny **11** (Te), str. 287 i nast.; F. C. Mathers, Ch. M. Rice, H. Broderick i R. Forney, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 145.

czątku krystalizacji. Po powolnym ochłodzeniu wydzielają się duże kryształy H_6TeO_6, które odsącza się za pomocą szklanego sączka, przemywa zimną (0 °C) wodą, potem alkoholem i eterem i suszy w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5.

Z ługu pokrystalicznego po dodaniu takiej samej objętości alkoholu można uzyskać jeszcze pewną ilość preparatu. Ogólna wydajność 90—95%.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość H_6TeO_6. Rozpuszcza się 0,5 g preparatu w 20 ml stęż. HCl i przez 4 godz łagodnie gotuje w kolbie z chłodnicą zwrotną. Chłodzi się, przemywa chłodnicę 20 ml wody i ciecz przenosi do zlewki, przemywając kolbkę rozc. HCl. Rozcieńcza się 5 n HCl do 150 ml, ogrzewa do wrzenia i strąca Te za pomocą SO_2. Sączy się przez sączek szklany, przemywa wodą i alkoholem i suszy w temp. 105 °C

$$\text{Masa Te} \times 1{,}7997 = \text{masa } H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$$

2. Roztwór. Rozpuszcza się 10 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml stęż. HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godzinę. Nie może być ani zmętnienia, ani osadu.

5. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 kroplę 5 n H_2SO_4 i 1 ml 10-proc. roztworu nitronu w 10-proc. CH_3COOH i odstawia na 30 min. Nie powinno być krystalicznego osadu.

6. Selen. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml stęż. HCl, gotuje zmniejszając objętość do ok. 5 ml i uzupełnia kwasem solnym do 20 ml. Roztwór nasyca się SO_2. Nie powinno być czerwonego osadu.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i 1 ml 5 n HCl, dodaje 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i postępuje dalej jak przy badaniu chlorku strontowego (str. 812).

Telluru dwutlenek

TeO_2

(Bezwodnik tellurawy)

Acidum tellurosum anhydricum — Теллуристый ангидрид, двуокись теллура — Tellurium dioxide — Tellur (IV)-oxyd, Tellurdioxyd

C. cz. 159,60

Własności

Biała, krystaliczna (tetragonalna) substancja niehigroskopijna, o gęstości 6,06 (wg danych rentgen.) topiąca się w temp. 733 °C na ciemnożółtą ciecz. W wodzie słabo rozpuszczalna (1 : 150000). Rozpuszcza się w stęż., mocnych kwasach i ługach, tworząc sole.

Otrzymywanie

1) 90 g sproszkowanego[1] Te ogrzewa się z 200 ml HNO_3 (1,4) w temp. 60—70 °C do zupełnego rozpuszczenia się. W razie potrzeby dodaje się jeszcze nieco kwasu. Gorący roztwór sączy się przez szklany sączek Nr 3 i odparowuje do sucha. Osad w porcelanowym tyglu ogrzewa się do stopienia w piecu tyglowym. Po ochłodzeniu masę rozciera się na proszek. Uzyskuje się 100 g preparatu. Wydajność 85%.

2) W zlewce o poj. 1 l umieszcza się 20 g sproszkowanego Te i dodaje[2] 200 ml wody, po czym powoli wlewa się 95 ml HNO_3 (1,42). Mieszaninę pozostawia się na 5—10 min, wstrząsając nią co pewien czas. Pozostałe zanieczyszczenia (selenki i tellurki), które przy dłuższym działaniu HNO_3 mogłyby się rozpuścić, odsącza się, a do przesączu dodaje jeszcze 65 ml stęż. HNO_3, i ogrzewa do wrzenia, aż usunie się tlenki azotu. Jeśli tellur zawierał Sb i Bi, strącają się zasadowe azotany tych metali. Odsącza się je. Roztwór w zlewce o poj. 600 ml odparowuje się na łaźni wodnej do objętości 100 ml i chłodzi. Wydzielony osad zasadowego azotanu tellurawego $Te_2O_3(OH)NO_3$ odsącza się, przemywa wodą na sączku szklanym i suszy na talerzach z porowatej gliny na powietrzu. Otrzymaną sól ogrzewa się przez 2 godz do temp. 400—430 °C (płytka grzejna) w porcelanowej zlewce przykrytej drugą, większą i odwróconą zlewką (w celu ochrony przed kurzem, który redukuje sól do Te). Uzyskuje się 21 g czystego produktu (wydajność 84%).

Gdyby Te był bardzo zanieczyszczony, można $Te_2O_3(OH)NO_3$ przed prażeniem przekrystalizować z HNO_3.

3) TeO_2 można także[3] otrzymać z H_6TeO_6. Czysty H_6TeO_6 ogrzewa się w platynowym tyglu i powoli, w ciągu 2—3 godz podwyższa temp. z 100 do 160 °C, przez co unika się spiekania masy. Następnie w ciągu 3—4 godz podwyższa się temp. do 650 °C i utrzymuje tę temp. przez 1 godz. Uzyskuje się śnieżnobiały produkt. Jeśli jest żółtawo zabarwiony, zawiera TeO_3 i trzeba go dalej prażyć. Brunatnawe zabarwienie pochodzi od Te i wskazuje, że użyty kwas zawierał zanieczyszczenia org.

Telluru trójtlenek

TeO_3

(Bezwodnik tellurowy)

Acidum telluricum anhydricum — Теллуровый ангидрид, трёхокись теллура — Tellurium trioxide — Tellurtrioxid, Tellur (VI)-oxyd

C. cz. 175,60

Własności

α-TeO_3 — ciemnożółty proszek, nie dający w przeciwieństwie do β-TeO_3 żadnego rentgenogramu, o gęstości 5,07 (15 °C). Ogrzany do temp. 100 °C

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 77.
[2]) H. Marshall, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 143.
[3]) W. Marckwald: Ber. **40**, 4730 (1907).

staje się brunatny, a powyżej temp. 400 °C przechodzi w TeO_2 i O_2. W wodzie zimnej nie rozpuszcza się; wrząca woda działając dłuższy czas wyraźnie go rozpuszcza (tworzy się H_6TeO_6). Rozpuszcza się w bardzo stężonych ługach, tworząc tellurany.

β-TeO_3 — szara, mikrokrystaliczna substancja o gęstości 6,21. Ogrzewana powyżej temp. 400 °C rozkłada się na TeO_2 i O_2. Nie rozpuszcza się w wodzie, kwasach i ługach.

Otrzymywanie [1]

1) W porcelanowym tyglu ogrzewa się czysty H_6TeO_6 do temp. 300—320 °C, mieszając co pewien czas. Po usunięciu wody tygiel chłodzi się i pozostałość kilka razy ługuje na zimno stęż. HCl w celu usunięcia utworzonego TeO_2. Po starannym przemyciu wodą suszy się w temp. 100 °C. Uzyskuje się α-TeO_3 z wydajnością 30%.

2) Czysty H_6TeO_6 z kilkoma kroplami stęż. H_2SO_4 ogrzewa się przez 12 do 15 godz w zatopionej rurze do temp. 320 °C. Uzyskany produkt gotuje się ze stęż. roztworem KOH w celu usunięcia α-TeO_3 i sączy przez szklany sączek. Pozostający na sączku β-TeO_3 przemywa się dokładnie wodą i suszy w temp. 100 °C. Wydajność 40%.

Tionylu chlorek

$SOCl_2$

Хлористый тионил — Thionyl chloride — Thionylchlorid

C. cz. 118,97

Własności

Bezbarwna, silnie załamująca światło ciecz o nieprzyjemnym, przypominającym SO_2 zapachu, o gęstości 1,676 (0 °C) i 1,638 (20 °C), tt. — 104,5 °C, tw. 77 °C. Powyżej temp. wrzenia rozkłada się na S_2Cl_2, SO_2 i Cl_2. Woda (kwasy i ługi) rozkłada ją. Rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i CCl_4.

Ciecz i jej para działają żrąco na skórę. Chronić oczy!

Wymagania techniczne

	BTY MXII-3591-52 [2]	Merck
Gatunek	Cz.	LAB
Zawartość $SOCl_2$ min., %		98,5
Gęstość w temp. 20°C	1,630—1,650	1,635—1,640
Temp. wrzenia (760 mm Hg), °C	75—79	76—78
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nielotne		0,1
2) metale ciężkie (Pb)		0,001
3) żelazo (Fe)		0,0005

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 406.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 519.

Otrzymywanie

1) Rurkę odpływową kolby destylacyjnej (A) łączy się [1] na szlif z odgiętą ku górze rurką odpływową drugiej kolby (B), zaopatrzonej (w zamocowaną na szlif) chłodnicę zwrotną, którą zamyka płuczka ze stęż. H_2SO_4. W kolbie A ogrzewa się 65-proc. oleum. SO_3 destyluje do kolby B, chłodzonej lodem i zawierającej 100 g SCl_2. W wyniku reakcji $SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$ wydziela się SO_2 i dlatego reakcję należy przeprowadzać pod wyciągiem. Często na początku zawartość kolby B częściowo zestala się. Gdy przedestyluje się potrzebną ilość SO_3, zawartość tej kolby znowu staje się płynna (ewentualnie trzeba pod koniec krótko ogrzać na łaźni wodnej). Po odłączeniu kolby A (i zatkaniu miejsca złączenia obu kolb), produkt reakcji poddaje się frakcyjnej destylacji. Środkową frakcję po dodaniu S, która wszystkie chlorki siarki przeprowadza w S_2Cl_2, poddaje się wielokrotnej starannej destylacji frakcyjnej (stosując dobrą kolumnę), aż otrzyma się produkt wrzący w granicach temp. 76—77 °C. Wydajność wynosi ok. 80% wydajności teoretycznej.

2) Do kolby kulistej poj. 1 l [2] zawierającej przynajmniej 500 g PCl_5 i zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i sięgającą do dna rurkę odprowadzającą wprowadza się SO_2, który osuszono przepuszczając przez 2 płuczki ze stęż. H_2SO_4 i filtr z waty szklanej. Reakcja

$$PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$$

jest zakończona, gdy PCl_5 rozpuści się, co wymaga kilku godzin. Przy końcu ogrzewa się lekko kolbę. Produkt reakcji poddaje się frakcyjnej destylacji, używając kolumny (o wys. 40 cm) wypełnionej pierścieniami Raschiga lub innej odpowiednio dobrej i odbiera frakcje w następujących temp.: do 82 °C, 82—92 °C, 92—102 °C i 102—112 °C (albo do 80 °C, 80—85 °C, 85—90 °C, 90—95 °C, 95—100 °C i 100—105 °C). Frakcje te poddaje się kilkakrotnie destylacji frakcyjnej przy użyciu tej samej kolumny, lecz odpowiednio mniejszych kolbek i zbiera takie same frakcje. Frakcje środkowe stają się coraz mniejsze. W końcu początkową frakcję ogrzewa się przez pół godziny (z chłodnicą zwrotną) w celu usunięcia SO_2 i oddestylowuje frakcję wrzącą w granicach 77—78 °C. Wydajność 50%. Preparat nie jest jednak całkowicie pozbawiony związków fosforu.

Tlen

O_2

Oxygenium — Кислород — Oxygen — Sauerstoff

C. cz. 31,9988

Własności

Bezbarwny i bezwonny gaz, skraplający się na niebieskawą ciecz. Gęstość gazu (w warunkach normalnych) 1,42895 g/l, gęstość cieczy (w temp. —183 °C)

[1] F. Fehér, p. Brauer, t. I, str. 346.
[2] H. Grubitsch, str. 293.

— 1,143. Temp. kryt. —118,38 °C, tw. —182,970 °C, tt. —218,8 °C. W wodzie słabo rozp. [1], lepiej rozpuszcza się w alkoholu i w innych rozpuszczalnikach org.

Wymagania techniczne dla tlenu ciekłego

Gatunek	techn. PN-57/C-84911		techn. i medycznego GOST 6331-52	
	I	II	A	B
Zawartość O_2 min., % obj.	99,0	98,0	99,2[2])	98,5[2])

Wymagania techniczne dla tlenu gazowego

Gatunek	sprężonego techn. PN-61/C-84910			medycznego RN-59/MPCh/-69	techn. i medycznego GOST 5583-58		
	I	II	III		wysszyj sort	I	II
Zawartość O_2 min., % obj.	99,0	98,0	97,0	98,0[3])	99,5[4])	99,2[4])	98,5[4])

Otrzymywanie

1) Sprężony tlen jest dostarczany w butlach stalowych, zwykle pod ciśnieniem 150 atn. Butle te, wg PN-/M-69210, są koloru błękitnego z napisem w kolorze czarnym: Tlen O_2. Butle mają gwint prawy. Ponieważ sprężony O_2 (a także powietrze) gwałtownie reaguje ze smarami w temp. pokojowej, *nie wolno zaworów natłuszczać ani naoliwiać, gdyż grozi to eksplozją.* Otrzymywany jest albo przez elektrolizę, albo z powietrza. Otrzymywany przez elektrolizę zawiera [5]) jako zanieczyszczenia 1% ($H_2 + N_2 + CO_2$). Oczyszcza się, przepuszczając przez warstwę azbestu platynowanego ogrzanego do temp. 600 °C, warstwę pastylek KOH i watę szklaną z P_2O_5.

Tlen otrzymywany z powietrza zawiera jako zanieczyszczenia 0,7% Ar i 0,3% N_2. Oczyszcza się, przepuszczając przez pastylki KOH i watę szklaną z P_2O_5.

Tlen do celów leczniczych („medyczny") otrzymuje się przez elektrolizę i zawiera jako zanieczyszczenia N_2 i CO_2. Oczyszcza się, przepuszczając przez wapno sodowane, $CaCl_2$ i watę szklaną z P_2O_5.

Przy tego rodzaju oczyszczaniu N_2 i Ar pozostają w tlenie.

2) Tlen przez elektrolizę. Służy do tego celu szereg urządzeń.

[1]) Poradnik, str. 213.

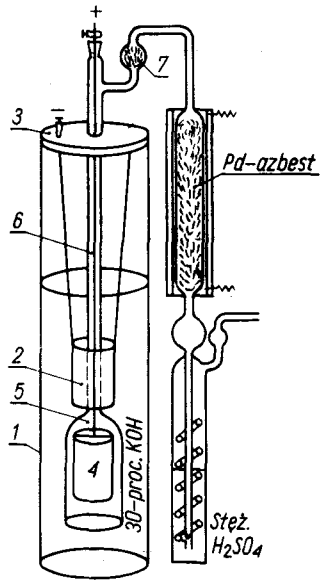
[2]) Tlen zawiera jeszcze maks. 0,3 ml C_2H_2 w 1 l. Tlen do celów medycznych nie może zawierać kryształów H_2O, zanieczyszczeń mechanicznych, olejów, CO, C_2H_2, gazowych zasad i kwasów, O_3 oraz innych gazowych utleniaczy, a CO_2 wg przepisu.

[3]) Tlen nie zawiera CO, chlorowców, lotnych kwasów i zasad, ozonu i innych gazów utleniających, a CO_2 wg przepisu (p. badanie czystości).

[4]) Tlen zawiera jeszcze do 0,07% wilgoci. Otrzymywany przez elektrolizę wody zawiera maks. 0,7% H_2. Tlen medyczny nie zawiera CO, gazowych kwasów i zasad, O_3 i innych gazowych utleniaczy, a CO_2 wg przep.

[5]) Lux, str. 430.

Jedno z nich przedstawiono [1] na rys. 28. Pozwala ono otrzymywać równomierny strumień czystego O_2. Aparat składa się z cylindra *1* napełnionego w 2/3 30-proc. roztworem KOH, nie zawierającym węglanów (aby uniknąć tworzenia się węglowodorów). Cylinder ma wysokość 50 cm i średnicę 12 cm.



Rys. 28. Elektrolityczne otrzymywanie O_2 lub H_2 (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 306, rys. 155)

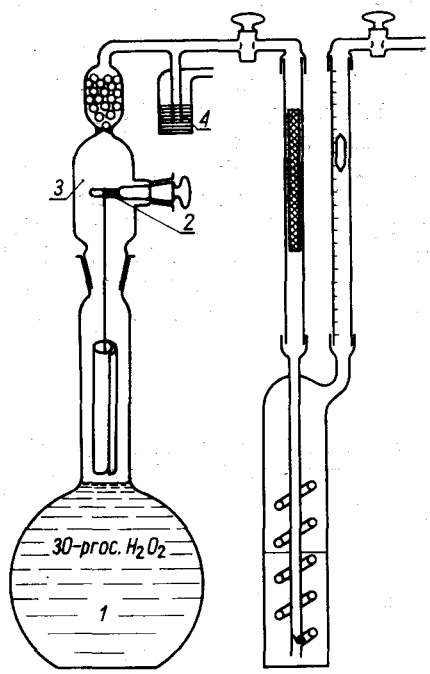
Katodą *2* jest blacha niklowa, zawieszona na 3 drutach pod drewnianą oparafinowaną [2] przykrywą *3*, lub spirala z drutu niklowego o grubości 2 mm. Niklowa anoda *4* znajduje się wewnątrz szklanego klosza *5* połączonego z rurką *6* o średnicy ok. 20 mm. Kulka *7* zawiera nieco waty szklanej do zatrzymywania kropelek ługu porywanego przez O_2. Szeroka rurka napełniona palladowanym azbestem umieszczona jest w piecu elektrycznym, tj. w rurce porcelanowej lub aluminiowej, osłoniętej papierem azbestowym, na który nawinięto odpowiedni drut grzejny, pozwalający osiągnąć temp. 350 °C, lecz nie wyższą niż 400 °C. Tlen przechodzi w końcu przez płuczkę ze stęż. H_2SO_4.

Stosuje się prąd o napięciu 8 V. Natężenie prądu może wynosić do 5 A. Otrzymuje się wtedy ok. 1 l O_2 na godzinę. Przy dłużej trwającym, dużym obciążeniu następuje zubożenie elektrolitu w obrębie klosza *5*, co powoduje korozję anody. Gdy elektrolit zabarwi się, trzeba go wymieszać, pozwalając mu podnieść się wewnątrz klosza. Nie wolno przy tym pozamieniać elektrod, gdyż *nastąpi eksplozja*, która ze względu na stęż. KOH może spowodować ciężkie następstwa [3],

3) Do stałego otrzymywania większych ilości bardzo czystego O_2 można użyć aparatu von Wartenberga [4] (rys. 29). Z 500 ml 30-proc. H_2O_2 (techn.)

[1] P. W. Schenk, p. Brauer, t. I, str. 304.
[2] Lub z plexiglasu.
[3] Inne aparaty, p. odsyłacz 3 na str. 907 (otrzymywanie wodoru).
[4] H. v. Wartenberg: *Z. Anorg. Chem.* **238**, 297 (1938).

w kolbie *1* zaczyna wydzielać się O_2, gdy opuści się platynowaną blaszkę niklową (6 × 7 cm). Blaszkę tę po platynowaniu wyżarza się w strumieniu H_2 w temp. czerwonego żaru, aż stanie się szarobiała. Przed użyciem przechowuje się ją przez pewien czas w 30-proc. H_2O_2, aby usunąć słabo trzyma-



Rys. 29. Urządzenie do otrzymywania O_2 z H_2O_2 (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 306, rys. 156)

jące się cząstki Pt, które powodowałyby trwały rozkład H_2O_2 i jego wcześniejsze zużycie. Blaszka ta jest umieszczona na cienkim drucie Pt nawiniętym na wał 2. Opuszczając blaszkę mniej lub bardziej, reguluje się szybkość wydzielania się O_2. Perełki szklane w rozszerzeniu nasadki *3* służą do zatrzymywania kropel H_2O_2 porywanych przez O_2. *4* jest to mały zawór nadciśnieniowy, napełniony rtęcią. Tlen przechodzi jeszcze przez rurkę, zawierającą platynowaną siatkę miedzianą (długości 6 cm) w celu rozłożenia resztek H_2O_2, płuczkę że stęż. H_2SO_4 i mały przepływomierz.

Wkrótce po uruchomieniu aparatu zostają z cieczy usunięte rozpuszczone w niej gazy i aparat dostarcza bardzo czystego O_2.

Wydzielanie się O_2 ustaje, gdy stężenie H_2O_2 zmaleje do 1,5%. Można otrzymać ok. 50 l tlenu z szybkością do 8 l/godz.

Do otrzymywania O_2 z 3-proc. H_2O_2 można też użyć aparatu Kippa, do którego środkowej części dodaje się (jako katalizator) kostki uformowane z MnO_2 i cementu albo gruboziarnisty i przesiany MnO_2, nasypany na warstwę włókien azbestu.

4) Tlen można otrzymywać przez termiczny rozkład $KClO_3$. Dodatek katalizatora (zwykle MnO_2) pozwala obniżyć temp. rozkładu. Uzyskany O_2 jest jednak dość zanieczyszczony.

5) Przez rozkład [1] $KMnO_4$. Chemicznie czysty $KMnO_4$ zaczyna się rozkładać w temp. 238 °C, mniej czysty w temp. 200 °C lub niżej. Rozkład wg równania

$$7\,KMnO_4 = K_3MnO_4 + 2\,K_2MnO_4 + 4\,MnO_2 + O_2$$

kończy się w temp. 250 °C. Dopiero w temp. 350 °C zaczyna się dalszy rozkład.

Drobno sproszkowany i wysuszony w temp. 110 °C $KMnO_4$ wsypuje się do jednostronnie zatopionej rury szklanej połączonej kolejno (szeregowo) z U-rurką zawierającą luźnie ubitą watę szklaną, następnie z licznikiem pęcherzyków (do kontrolowania szybkości rozkładu), kolumną z granulkami KOH i kolumną z P_2O_5 na wacie szklanej. Najpierw ogrzewa się rurę do temp. 150 °C i wytwarza próżnię w celu usunięcia powietrza i zaadsorbowanych gazów. Następnie ogrzewa się silniej. Gdy ciśnienie O_2 będzie równe ciśnieniu zewnętrznemu, chłodzi się rurę do temp. 150 °C i wytwarza próżnię. Po ponownym napełnieniu aparatury tlenem wypuszcza się 2—3 l gazu na zewnątrz, gdyż zawiera jeszcze ślady powietrza, po czym można już zbierać czysty tlen.

Badanie czystości [2]

1. Gazowe kwasy i zasady. 2 l O_2 przepuszcza się w ciągu 30 min przez 100 ml świeżo przegotowanej i ochłodzonej wody, zabarwionej dokładnie zobojętnionym roztworem lakmusu. Zabarwienie roztworu nie powinno ulec zmianie.

2. CO. 2 l O_2 przepuszcza się w ciągu 30 min przez 100 ml słabo ogrzanego amoniakalnego roztworu $AgNO_3$ [3]. Roztwór nie powinien ściemnieć.

3. Ozon i inne gazy utleniające. 2 l O_2 przepuszcza się w ciągu 30 min przez świeżo przyrządzony 1-proc. roztwór KJ z dodatkiem skrobi. Roztwór nie powinien zabarwić się na niebiesko.

4. Chlorowce. 2 l O_2 przepuszcza się w ciągu 30 min przez 100 ml wody, do której dodano 1 ml 2-proc. $AgNO_3$. Opalescencja cieczy nie powinna być większa od opalescencji roztworu pierwotnego, przyrządzonego w tym samym czasie.

5. CO_2. 2 l O_2 przepuszcza się w ciągu 30 min przez 100 ml 3-proc. $Ba(OH)_2$. Zmętnienie nie powinno się pojawić albo nie powinno być większe od spowodowanego przez dodanie 2 ml 0,1-proc. $NaHCO_3$ do 100 ml przezroczystego 3-proc. $Ba(OH)_2$.

Torowy azotan

$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$

Thorium nitricum — Азотнокислый торий, нитрат тория — Thorium nitrate — Thoriumnitrat

C. cz. 552,12

Własności

Białe, nieco rozpływające się kryształy, dobrze rozp. w wodzie i alkoholu. Roztwory wodne mają odczyn kwaśny. Sól ta krystalizuje także z 6 i 12 czą-

[1] Lux, str. 452.

[2] Badanie wg GOST 5583-50, p. Waszak i Wacławik: Analiza gazów, P. W. T. Warszawa 1956, str. 313; p. także Farmakopea Polska III, str. 466.

[3] Do 2-proc. $AgNO_3$ dodaje się kroplami, mieszając, NH_4OH aż do rozpuszczenia się osadu.

steczkami wody. W temp. 500 °C sól przechodzi w ThO_2. Z azotanami metali alkalicznych i ziem alkalicznych łatwo tworzy sole podwójne.

W 100 g wody w temp. 20 °C rozpuszcza się 191 g $Th(NO_3)_4$. Gęstość roztworów [1] wodnych w zależności od stężenia bezw. soli jest następująca:

% wag.	d^{15}	% wag.	d^{15}	% wag.	d^{15}	% wag.	d^{15}
1	1,0079	6	1,0546	12	1,1176	16	1,1640
2	1,0169	8	1,0747	14	1,1404	18	1,1885
4	1,0354	10	1,0957				

Wymagania techniczne

Gatunek	BTU-266-51[2]		B.D.H.	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	LAB
Zawartość ThO_2 min., %	48,0	46,5	98[3]	46[4]
pH 5-proc. roztworu min., %			2,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp.	wg przep.[5]			
2) siarczany (SO_4)	0,001	0,005	0,01	0,02
3) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,002	0,002
4) fosforany	0,004	0,01(P_2O_5)		0,004(PO_4)
5) metale ciężkie	0,0005	0,005		
6) żelazo (Fe)	0,0005	0,005	0,001	0,002
7) glin, wapń, magnez i metale alkaliczne	0,05	0,1		0,2
8) cer (Ce)	wg przep[6]			
9) lantanowce (La_2O_3)			0,05	

Otrzymywanie [7]

Z roztworu 100 g handlowego siarczanu strąca się $Th(OH)_4$ za pomocą amoniaku. Ciecz gotuje się przez kilka minut i sączy. Osad przemywa się wodą, aż w przesączu nie będzie można wykryć SO_4^{2-}. Pozostałość rozpuszcza się w stęż. HNO_3 i odparowuje na łaźni wodnej do sucha.

U w a g a. *Krystalizując* [8] *z zimnego, niezbyt silnie zakwaszonego roztworu, otrzymuje się sól 12-wodną. Przez odparowywanie w temp. pokojowej otrzymuje się sól pięciowodną, która powyżej temp. 80 °C przechodzi w sól trójwodną. Ta zaś w temp. 125—150 °C przechodzi w sól półwodną. Powyżej temp. 150 °C sól traci H_2O i tlenki azotu.*

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 2 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Do 25 ml dodaje się 10 g NH_4Cl, rozcieńcza do 100 ml wodą

[1] D'Ans i Lax, str. 802.
[2] Kariakin i Angielow, str. 524.
[3] Zawartość $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$.
[4] Dla preparatu $Th(NO_3)_4 \cdot H_2O$.
[5] 25 g preparatu rozpuszcza się w 25 ml wody, wstrząsając przez 10 min. Roztwór powinien być przezroczysty (dla cz. d. a.) lub słabo mętny (dla cz.).
[6] 2 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje K_2CO_3 (ch. cz.) do rozpuszczenia się utworzonego osadu. Do roztworu dodaje się kilka kropli 3-proc. H_2O_2. Ciecz nie powinna wyraźnie zabarwić się na żółto.
[7] Vanino, t. I, str. 760.
[8] P. Ehrlich, p. Brauer, t. II, str. 1085.

i doprowadza pH roztworu do wartości 2,2—2,6. Zagotowuje się i mieszając dodaje się 100 ml wrzącego 2-proc. wodnego roztworu kwasu benzoesowego. Gotuje się przez 10 min, pozostawia na 5 min, sączy przez bibułę filtracyjną Whatmana Nr 41 i przemywa gorącym 0,25-proc. roztworem kwasu benzoesowego. Praży się i waży ThO_2

$$\text{Masa } ThO_2 \times 2{,}2275 = \text{masa } Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$$

2. Roztwór. Rozpuszcza się 25 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 250 ml. Roztwór powinien być klarowny i bezbarwny.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja jak w przypadku siarczanu talawego.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 25 ml wody i roztwór przepuszcza przez kolumnę z wymieniaczem jonowym (kationitem). Kolumnę przemywa się 50 ml wody, do połączonych wycieków dodaje się 0,2 ml 1 n Na_2CO_3 i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Osad rozpuszcza się w 10 ml wody i 1 ml 1 n HCl, sączy, jeśli potrzeba, i dodaje 1 ml odczynnika do strącania siarczanów [1]). Zmętnienie nie może być większe niż w przypadku, gdy do 10 ml wody zawierającej 0,2 mg SO_4^{2-}, doda się 0,2 ml 1 n Na_2CO_3 , 1,2 ml 1 n HCl i 1 ml odczynnika do strącania siarczanów. Zmętnienie porównuje się po upływie 5 min.

5. Żelazo. Próbę wykonuje się jak w przypadku badania kwasu tellurowego.

6. Lantanowce. 1 g preparatu praży się do jasnoczerwonego żaru. Pozostałość powinna być biała i pozbawiona odcienia brunatnawego.

Torowy siarczan

$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$

Thorium sulfuricum — Сернокислый торий, сульфат тория — Thorium sulphate (sulfate) — Thoriumsulfat

C. cz. 586,30

Własności

Bezbarwne, dobrze wykształcone, jednoskośne kryształy, o gęstości 2,77. Ogrzane do temp. 400 °C przechodzą w sól bezwodną o gęstości 4,225. W temp. 500 °C następuje rozkład z utworzeniem zasadowej soli. W 100 g wody w temp. 0 °C rozpuszcza się 0,75 g tej soli w przeliczeniu na sól bezwodną, w temp. 20 °C — 1,38 g, a w temp. 40 °C — 3,00 g.

Istnieją i inne hydraty: czterowodny, wydzielający się z roztworów wodnych ogrzanych powyżej temp. 42 °C, oraz nietrwałe sześcio- i ośmiowodne.

Wymagania techniczne wg TU PU 1368-57 dla gatunku cz.

Zawartość $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ min., %	98
Metale alkaliczne i ziem alkalicznych, maks. %	0,5

[1]) 2 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się w 75 ml wody, dodaje 20 ml bezw. alkoholu i 5 ml roztworu zawierającego 0,5 mg SO_4^{2-}. Roztwór powinien być świeżo przyrządzony.

Otrzymywanie [1]

ThO_2 (cz.) odparowuje się ze stęż. H_2SO_4 (cz. d. a.) w parownicy platynowej, nie przekraczając temp. 500 °C. Otrzymany $Th(SO_4)_2$, zanieczyszczony kwaśną solą, rozpuszcza się w zimnej wodzie. Rozpuszcza się łatwo, tworząc roztwory przesycone (mogące zawierać do 25% $Th(SO_4)_2$). Po ogrzaniu roztworu do temp. 20—25 °C wydzielają się dobrze wykształcone kryształy $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$. Nie należy ogrzewać powyżej temp. 42 °C, gdyż wówczas wydzielają się źle dające się przemywać kryształy $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (ich rozpuszczalność zmniejsza się ze wzrostem temp.).

Toru dwutlenek

ThO_2

(Tlenek torowy)

Thorium oxydatum — Двуокись (окись) тория — Thorium oxide, thoria — Thoriumdioxyd, Thoriumoxyd, Thorerde

C. cz. 264,04

Własności

Biały, krystaliczny proszek, świecący po ogrzaniu, o gęstości 9,87 i topiący się powyżej temp. 3050 °C. Nie rozpuszcza się w wodzie, a silnie wyprażony prawie nie rozpuszcza się w kwasach. Można go rozpuścić odparowując ze stęż. H_2SO_4 lub stapiając z $NaHSO_4$. Stapiany z węglanem lub wodorotlenkiem alkalicznym nie rozpuszcza się.

Wymagania techniczne wg ТУМГУХП 272-59 dla gatunku cz.

Zawartość ThO_2 min., %	98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) chlorki (Cl)	0,005
2) metale ciężkie (Pb)	0,01
3) żelazo (Fe)	0,01
4) arsen (As)	0,0002

Otrzymywanie

Otrzymuje się przez prażenie $Th(OH)_4$ lub soli lotnych kwasów. Np. praży [2] się $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.) w porcelanowej parownicy w temp. 700—800 °C do stałego ciężaru (ok. 2,5 godz). Produkt rozciera się na proszek i przesiewa. Wydajność 100%.

Należy pamiętać, że w temp. między 300—400 °C substancja silnie zwiększa swoją objętość, później jednak ponownie się kurczy. Chcąc otrzymać preparat wolny od SiO_2, należy po roztarciu go na proszek prażyć w tyglu platynowym przez 1—2 godz w temp. 800—850 °C.

[1] F. Ullmann, t. XI, str. 157 (wyd. I).
[2] Kariakin i Angiełow, str 525.

Badanie czystości [1] preparatu cz.d.a.

1. Substancje lotne. 1 g preparatu prażony przez 5 min w platynowym tyglu nie powinien stracić więcej na ciężarze niż 0,01 g.

2. Cer i prazeodym (Ce^{3+} *i* Pr^{3+}). Po odparowaniu 0,5 g preparatu z 1 ml HNO_3 (1,3) i wyprażeniu pozostałość może mieć tylko zabarwienie słabo żółte lub różowawe.

3. Węglany (CO_3). Jeśli na preparat działa się HCl (1,12), może wydzielać się tylko nieznaczna ilość gazu.

4. Arsen (As). 2 g preparatu rozcierane z 10 ml odczynnika Bettendorfa [2] nie powinny się zabarwić na ciemno w ciągu godziny.

5. Inne metale. 0,5 g preparatu stapia się z 5 g $NaHSO_4$ i stop rozpuszcza w 50 ml zimnej (0 °C) wody. a) *Metale ciężkie i żelazo.* Po dodaniu KSCN do 10 ml otrzymanego roztworu może się pojawić najwyżej słabo różowe zabarwienie, a woda siarkowodorowa nie powinna powodować ściemnienia roztworu. b) *Tytan (Ti).* Do 10 ml otrzymanego roztworu dodaje się kilka kropli 3-proc. H_2O_2. Nie powinno się pojawić ani żółte ani czerwone zabarwienie.

Tytan

Ti

Titanium — Титан — Titanium — Titan

C. at. 47,90

Własności [3]

Srebrzystoszary metal o strukturze heksagonalnej (Ti_α) przechodzącej w temp. 882,5 °C w strukturę regularną (Ti_β). Gęstość 4,505 (25 °C) i tt. 1668 ± 5 °C. Własności fizyczne i mechaniczne w znacznym stopniu zależą od stopnia czystości Ti. Na powietrzu nie ulega zmianom. W temp. powyżej 500 °C łączy się z tlenem, a z N_2 powyżej temp. 800 °C. Łatwo łączy się z halogenami: z F_2 w temp. 150 °C (zaczyna się łączyć w temp. 20 °C), z Cl_2 w temp. 350 °C, z Br_2 w temp. 360 °C, a z J_2 w temp. 400 °C. W kwasach rozpuszcza się trudniej niż Fe, najłatwiej w HF.

Otrzymywanie

1) Bardzo czysty Ti otrzymuje się metodą „jodkową", podaną przez A. E. van Arkla i J.H. de Boera [4]. w naczyniu ze szkła pireksowego (próżnia rzędu 10^{-5} mm Hg) ogrzanym do temp. 500 °C pary jodu reagują z oczyszczanym Ti, tworząc TiJ_4. Pary TiJ_4 rozkładają się na cienkim (0,04 mm) drucie wolframowym napiętym między dwiema grubymi (6 mm) elektrodami wolframowymi i ogrzewanym elektrycznie do temp. 1200 °C (temp. nici powinna utrzymywać się w granicach 1100 do 1600 °C). Na nici tej osadza się Ti i nić

[1] Kariakin i Angiełow, str. 525.

[2] 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.) miesza się z 100 ml HCl (1,124; cz. d. a.) i nasyca gazowym HCl, przy czym $SnCl_2$ rozpuszcza się. P. też str. 238.

[3] J. Kaczyński: Tytan, WNT, Warszawa (1961). P. Ehrlich (Brauer, t. II, str. 1023) podaje $d = 4{,}45$, tt. 1730 °C i jako temp. przemiany w odmianę β 885 °C.

[4] A. E. van Arkel i J. H. de Boer: *Z. anorg. Chem.* **148**, 345 (1925); J. Kaczyński: Tytan WNT, Warszawa (1961), str. 40.

stopniowo staje się coraz grubsza, co wymaga stosowania coraz większego natężenia prądu elektrycznego. Jod, uwolniony przez rozkład TiJ_4, reaguje dalej z Ti.

2) W zlewce z nierdzewnej stali umieszcza się[1] 55 g świeżo krojonego Na oraz mieszaninę złożoną z 111 g bezw. $CaCl_2$ i 20 g TiO_2. Mieszaninę tę można uprzednio odwodnić, ogrzewając przez godzinę w strumieniu argonu do temp. 400—500 °C. Napełnioną zlewkę wstawia się do cylindrycznego naczynia ze stali nierdzewnej, przez które w czasie ogrzewania i chłodzenia przepuszcza się strumień argonu z prędkością 5 l na minutę. Naczynie zamyka się przykrywką, przez którą przechodzi rurka ze stali nierdzewnej, służąca za osłonę termopary i równocześnie za mieszadło, i wstawia do pieca tyglowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temp. ok. 880 °C i tę temp. utrzymuje dopóty, dopóki nie zmniejszy się płomień sodowy. Pary sodu porywane strumieniem argonu spalają się na zewnątrz naczynia (*wyciąg!*). Mieszając lekko osłoną termopary, można przyspieszyć osiągnięcie równowagi reakcji $TiO_2 + 2\,CaCl_2 + 4\,Na = 2\,CaO + 4\,NaCl + Ti$.

Gdy zmaleje płomień sodu, świadczy to, że nadmiar nie przereagowanego Na oddestylował. Podnosi się osłonę termopary (aby nie została uwięziona w krzepnącej soli) i chłodzi aparaturę do temp. pokojowej. Wyjmuje się zlewkę z mieszaniną reakcyjną i wlewa do niej 5-proc. roztwór metanolu w alkoholu izopropylowym. Resztki sodu reagują z alkoholem i można już bezpiecznie wlać wodę do alkoholu. Reaguje nadmiar Ca z wydzieleniem H_2. Gdy ustanie wydzielanie się H_2, zawartość zlewki przenosi się do zlewki o poj. 4 l, z nierdzewnej stali. Jeśli pozostaje część masy na ścianach naczynia reakcyjnego, usuwa się ją, zmywając wodą lub rozc. HCl. Wlewa się wodę i dodaje rozc. HCl do osiągnięcia pH 4. Gdy ciecz sklaruje się, dekantuje się ją i powtarza powyższą operację dotąd, aż przez co najmniej 30 min odczyn wody pozostanie obojętny lub kwaśny (wskazuje to, że usunięto CaO). Proszek Ti odsącza się i przemywa alkoholem, następnie eterem, suszy w atmosferze argonu i przechowuje w szczelnych naczyniach napełnionych argonem. Uzyskuje się bardzo drobny proszek Ti[2].

Tytanawy siarczan

$Ti_2(SO_4)_3$

Titanium sulfuricum oxydulatum — Сернокислый закисный титан, сульфат титана (III) — Titanium sesquisulphate, titanous sulphate (sulfate) — Titan (III)-sulfat

C. cz. 383,98

Własności

Zielony proszek krystaliczny, nierozp. w wodzie, alkoholu i stęż. H_2SO_4. Rozpuszcza się w rozc. H_2SO_4 i w HCl, dając roztwór fioletowy. Prażony rozkłada się na TiO_2, SO_3 i SO_2.

[1] T.P. Whaley: Inorganic Syntheses, t. VI, str. 47. Ta sama metoda może służyć do otrzymywania Zr, Th, U, Cr, V i innych metali z ich tlenków. Inne metody, p. Brauer, t. II, str. 1014.

[2] Wg Whaleya zawiera on do 0,03% Na, 0,003%Ca, 0,002% Fe i 0,001% Cu. Jest on często piroforyczny i dlatego jak najmniej powinien stykać się z powietrzem.

Tytanawy siarczan

Wymagania techniczne wg ТУНКХП 390-41 [1] dla 15-proc. roztworu

Gatunek	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $Ti_2(SO_4)_3$ min., %	15	15
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje niestrącalne NH_4OH	0,02	0,05
2) żelazo (Fe)	0,001	0,005

Roztwór powinien mieć barwę ciemnofioletową.

Otrzymywanie

1) Mieszaninę [2] 100 g techn. TiO_2, 25 g $(NH_4)_2SO_4$ i 250 ml H_2SO_4 (1,84) ogrzewa się pod wyciągiem przez 2 godz w porcelanowej zlewce (4—5 l) do temp. 180—200 °C, mieszając mechanicznie. Gdy masa stanie się tak gęsta, że mieszadło przestaje pracować, ogrzewa się bez mieszania jeszcze przez 3—4 godz, podwyższając temp. do 240 °C.

Masę chłodzi się do temp. 50—60 °C, ostrożnie małymi porcjami wlewa 2 l wody o temp. 60—70 °C, miesza przez 2 godz, znowu dodaje 1 l wody, sączy i przesącz nasyca H_2S przez 2,5 do 3 godz. Odsącza się osad siarczków, a przesącz odparowuje w temp. 80—90 °C do gęstości 1,29 i poddaje elektrolizie. Elektrolizę przeprowadza się w słoju o wysokości 30 cm i średnicy 25 cm, do którego wlewa się 4 l otrzymanego roztworu $Ti(SO_4)_2$. Do słoja wstawia się jako diafragmę cylinder z porowatej porcelany, napełniony 20-proc. H_2SO_4, tak aby poziomy cieczy w obu naczyniach były jednakowe. Za elektrodę służą płytki ołowiane: katoda (29 × 54 cm) otacza diafragmę z zewnątrz, a anoda (26 × 45 cm) prawie przylega do niej od wewnątrz. Elektrolizę prowadzi się przez 8—9 godz w temp. 15—25 °C, co pewien czas mieszając elektrolit. Gęstość prądu katodowego: 0,015 do 0,02 A/cm² (co odpowiada natężeniu prądu 24—30 A), napięcie 9 V.

Co pewien czas miareczkuje się próbkę roztworu roztworem $FeCl_3$ w obecności KSCN. Gdy zawartość Ti^{3+} przestanie wzrastać, redukcja jest zakończona. Roztwór (cz) przelewa się do butelek z doszlifowanymi korkami, napełniając je do samego korka, aby uniknąć utleniania się roztworu.

2) Do 100 g $TiCl_4$ ostrożnie dodaje się [3] ok. 400 ml wody, chłodzi, strąca $TiO_2 \cdot xH_2O$ rozc. amoniakiem, osad odsącza, przemywa wodą i rozpuszcza w 70 ml stęż. H_2SO_4, silnie mieszając. Rozcieńcza się wodą do 1 l, strąca osad amoniakiem i ponawia podane czynności jeszcze 2 razy. Otrzymuje się ok. 450 g uwodnionego TiO_2. Osad rozpuszcza się w 100 ml stęż. H_2SO_4, sączy i dodaje 300 ml stęż. H_2SO_4. 400 ml otrzymanego roztworu elektrolizuje się podobnie jak w metodzie 1. Zamiast słoja bierze się cylinder zamknięty korkiem gumowym z 3 otworami na diafragmę z 20-proc. H_2SO_4 i 2 rurki do doprowadzania i odprowadzania CO_2. W czasie elektrolizy bowiem przez otrzymany roztwór przepuszcza się stale strumień CO_2. Stosuje się napięcie 24 V i początkowo, przez 6 godz, gęstość prądu katodowego 0,06 A/cm², a potem, znowu przez 6 godz, 0,33 A/cm². Otrzymuje się drobno krystaliczny, jasnofioletowy osad $Ti_2(SO_4)_3$, zawierający wodę i H_2SO_4.

W celu otrzymania bezw. $Ti_2(SO_4)_3$ osad ten odsącza się w atmosferze CO_2, przemywa małą ilością 50-proc. H_2SO_4, przenosi do kolbki, ogrzewając roz-

[1] Takie same są wymagania wg WWT (1962).
[2] Kariakin i Angiełow, str. 521.
[3] O. Schmitz — Dumont, P. Simons i G. Broja: *Z. anorg. Chem.* **258**, 307 (1949); P. Ehrlich, p. Brauer, t. II, str. 1073.

puszcza w 300 ml rozc. H_2SO_4 (1 obj.: 4 obj. wody), sączy i stęża na łaźni olejowej. Gdy objętość zmniejszy się do połowy, wydziela się fioletowy osad, który przy dalszym ogrzewaniu przyjmuje zabarwienie niebieskie, a w końcu w temp. 190—200 °C — zielone. Temp. 190 °C utrzymuje się przez 3 godz, a potem przez 10 min ogrzewa do 210—220 °C. Wyżej nie należy ogrzewać, gdyż preparat częściowo utlenia się (i wydziela się SO_2). Po oziębieniu osad powinien być zielony. Jeśli nie jest zielony, ogrzewa się dalej. Osad odsącza się, przemywa stęż. H_2SO_4, lod. CH_3COOH, metanolem i eterem. Wszystkie te czynności wykonuje się w atmosferze CO_2. W końcu suszy się przez 4 godz w temp. 140 °C w strumieniu czystego N_2.

Tytanu czterochlorek

$TiCl_4$

Titanium tetrachloratum — Четырёххлористый титан, хлорид титана (IV) — Titanium tetrachloride — Titan (IV)-chlorid, Titantetrachlorid

C. cz. 189,71

Własności

Bezbarwna ciecz o przenikliwym zapachu, dymiąca na powietrzu, o gęstości 1,728 (20 °C), tt. —25 °C, tw. 136 °C. W wodzie ulega hydrolizie. Z HCl tworzy H_2TiCl_6.

Wymagania techniczne wg TU MXП 2553-51 dla gatunku cz.

Zawartość $TiCl_4$ min., %	99
Gęstość w temp. 20 °C	1,725—1,730
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) żelazo (Fe)	0,001
2) metale ciężkie (Sn)	0,05

Takie same są wymagania wg WWT (1962).

Otrzymywanie [1] [2]

100 g TiO_2 (cz.) dokładnie miesza się z 35 g sproszkowanego węgla drzewnego i 25 g skrobi ziemniaczanej, zwilża gorącą wodą, ugniata na gęste ciasto, formuje gruby placek i chłodzi. Masę tę tnie się nożem na kostki, obsypuje sproszkowanym węglem i przez 12—14 godz suszy w temp. 40—45 °C. Wysuszone kostki umieszcza się w głębokiej parownicy porcelanowej, przykrywa grubą warstwą sproszkowanego węgla i przez 5—6 godz praży w piecu muflowym w temp. 700 °C. Po ochłodzeniu odsiewa się pył węglowy i popiół, a brykieciki o masie 100 g przenosi do porcelanowej rury o długości 80 cm i o średnicy 4 cm tak, aby wypełniały środek rury na długości 40 cm.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 523.
[2] Inne metody, p. np. Grubitsch, str. 407; Brauer, t. II, str. 1045.

Rurę, która powinna być dokładnie napełniona, lecz droższa dla gazu, wstawia się do pochylonego pieca rurowego. Przez górny koniec rury wprowadza się Cl_2, przepuszczając go uprzednio przez 3 płuczki ze stęż. H_2SO_4. Dolny koniec rury połączony jest za pomocą przedłużacza z kolbą o 2 szyjkach, służącą za odbieralnik, i z płuczką zawierającą H_2SO_4.

Najpierw ogrzewa się piec i przez rurę przepuszcza powolny strumień suchego powietrza. Gdy usunie się wilgoć i przedłużacz będzie suchy, dołącza się odbieralnik i puszcza strumień Cl_2, początkowo z szybkością 90—100 pęcherzyków na minutę, a następnie 65—70. Przy większej prędkości przepływu otrzymuje się gorszy produkt. Piec ogrzewa się do temp. 650—700 °C. Po upływie 20—30 min pojawiają się pierwsze krople $TiCl_4$. Reakcja kończy się po 6—7 godz. Otrzymany produkt sączy się i destyluje w aparacie zaopatrzonym w szlify. Do destylowanej cieczy dodaje się nieco Hg w celu związania chloru. Ze 100 g brykiecików otrzymuje się 120—125 g $TiCl_4$, który przechowuje się w butelkach zamkniętych zwykłym korkiem i zaparafinowanych.

Tytanu dwutlenek

TiO_2

Titanium oxydatum, acidum titanicum anhydricum — Двуокись титана, окись титана (IV), титановый ангидрид — Titanium dioxide — Titandioxyd, Titan (IV)-oxyd

C. cz. 79,90

Własności

Śnieżnobiały proszek o gęstości ok. 4,0 i tt. ok. 1800 °C. Występuje w kilku postaciach (rytyl o gęstości 4,21—4,25 [1], anataz o gęstości 3,87 [2] i brokit o gęstości 4,14 [2]). Nie rozpuszcza się w wodzie i w rozc. kwasach; rozpuszcza się w gorącym, stęż. H_2SO_4 i w HF. Daje się stapiać z $KHSO_4$, a stopiony z KOH lub K_2CO_3 tworzy tytaniany. Jest najlepiej kryjącym białym pigmentem nieorganicznym.

Wymagania techniczne

	WWT (1961)	TY MXП 3052-55 [3]		Merck
Gatunek	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	LAB
Zawartość TiO_2 min., %	99,0	99,5	99,0	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) straty przy prażeniu	0,5			0,5
2) substancje rozp. w H_2O	0,05			0,2
3) subst. niestrącalne NH_4OH		0,05	0,1	
4) chlorki (Cl)	0,01			0,01
5) siarczany (SO_4)	0,01			0,01
6) fosforany (PO_4)	0,05			0,05
7) metale ciężkie (Cu)	0,002(Pb)	0,02	0,05	
8) żelazo (Fe)	0,01	0,005	0,01	0,1
9) cynk (Zn)	0,01			
10) arsen (As)	0,0002			

[1] Dla kryształów naturalnych. Dla kryształów syntetycznych otrzymano wartości większe (4,29—4,39).

[2] Po wyprażeniu gęstość wzrasta.

[3] Kariakin i Angiełow, str. 520.

Otrzymywanie [1] [2]

Z roztworu $TiCl_4$ (cz. d. a.) lub $Ti(SO_4)_2$ strąca się $TiO_2 \cdot xH_2O$ przez działanie amoniakiem. Osad dokładnie przemywa się, suszy i praży. Otrzymuje się bardzo czysty preparat.

Tytanu trójchlorek

$TiCl_3$

Titanium trichloratum — Трёххлористый титан, хлорид титана (III) — Titanium trichloride, titanous chloride — Titantrichlorid, Titan (III)-chlorid

C. cz. 154,26

Własności

Ciemnofioletowe, rozpływające się kryształy, szybko utleniające się na powietrzu. Rozp. w wodzie i alkoholu, nierozp. w eterze, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 i benzenie. Roztwory wodne są fioletowe, ogrzane zabarwiają się na niebiesko, lecz ochłodzone przyjmują pierwotne zabarwienie; na powietrzu odbarwiają się na skutek utlenienia, przy czym strąca się $TiO_2 \cdot xH_2O$.

$TiCl_3$ ogrzany powyżej temp. 450 °C rozkłada się na $TiCl_2$ i $TiCl_4$. W handlu znajduje się pod postacią 15—20-proc. roztworu.

Wymagania techniczne dla 15-proc. roztworu $TiCl_3$

Gatunek	GOST 311-41 [3]		Merck
	Cz. d. a.	Cz.	LAB
Zawartość $TiCl_3$, %	15	15	14,5—15,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,008	
2) siarczany (SO_4)	0,001	0,003	
3) żelazo (Fe)	0,001 [4]	0,003	0,01
4) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,01	0,02	

Otrzymywanie

1) Otrzymywanie stałego $TiCl_3$ przez redukcję $TiCl_4$ wodorem (p. odsyłacz [5]).

2) Roztwór 15-proc.[6]. 75 g czystego H_2TiO_3 dodaje się do 110 ml H_2SO_4 (1,84, ch. cz.) ogrzanego do temp. 100 °C w dużej parownicy porcelanowej (pod wyciągiem). Następuje ok. trzykrotne zwiększenie objętości. Tempera-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 520.

[2] Otrzymywanie TiO_2 z ilmenitu podaje F. von Bichowsky, p. Inorganic Syntheses, t. V, str. 79.

[3] Z uzupełnieniami z IX. 1941.

[4] Preparat zawierający do 0,0001% Fe otrzymuje cechę „bez żelaza".

[5] T. R. Ingraham, K. W. Downes i P. Marier, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 52; J. M. Sherfey, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 57; W. L. Groeneweld, G. P. M. Leger, J. Wolters i R. Waterman, p. Inorganic Syntheses, t. VII, str. 45.

[6] Kariakin i Angiełow, str. 522.

turę stopniowo podwyższa się do 200 °C, przy czym masa czernieje, po czym ogrzewa dalej do temp. 230 °C, aż otrzyma się zielonkawą lub żółtawą suchą masę, którą chłodzi się. Otrzymany $Ti(SO_4)_2$ (w ilości 150 g) rozpuszcza się w 1,5 l wody, często mieszając. Do całkowitego rozpuszczenia potrzeba 1—2 dni. Przez roztwór przepuszcza się H_2S i po opadnięciu osadu odsącza go. Do przesączu dodaje się 10-proc. NaOH (cz.) do odczynu słabo zasadowego (825 ml), dodaje 12 ml 10-proc. CH_3COOH do odczynu kwaśnego, przemywa wodą osad $Ti(OH)_4$ dopóty, dopóki nie usunie się SO_4^{2-} i odsącza. Otrzymuje się 525—625 g wilgotnej masy zawierającej 14—20% $Ti(OH)_4$.

Masę tę stopniowo rozpuszcza się w HCl (1,19; cz. d. a.), biorąc 1 l kwasu na 1,75 kg wilgotnej masy. Roztwór sączy się oraz ponownie strąca i przemywa osad $Ti(OH)_4$. Osad ten rozpuszcza się w HCl, biorąc 1 l kwasu na 1,4 kg osadu i roztwór sączy. Otrzymuje się roztwór zawierający w litrze 80—100 g $TiCl_4$ i 110—140 g HCl. Jeśli posiada się $TiCl_4$, można ten roztwór od razu przyrządzić.

Otrzymany roztwór poddaje się elektrolizie w grubościennym słoju o średnicy 18 cm i wysokości 18 cm, w którym w gumowym pierścieniu umocowany jest porowaty cylinder o średnicy 13 cm i wysokości 22 cm, służący za diafragmę. Cylinder przykrywa się gumowym korkiem z otworami na pręty węglowe (anody), sięgające do dna cylindra i mające średnicę 12 mm. W środku korka jest otwór do wypływu gazów. Pręty węglowe uprzednio ogrzewa się z HCl (cz., 1,09), aż kwas pozostanie bezbarwny.

Zewnętrzne naczynie również przykrywa się możliwie szczelnie płytką gumową z otworami na katody, ustawiane naprzeciw anod, termometr i rurkę doprowadzającą CO_2, zakończoną u dołu pierścieniem z otworami. Oprócz tego powinny być otwory do wypływu gazu i do lewarowania cieczy.

Do zewnętrznego naczynia wlewa się 825 ml roztworu $TiCl_4$, a do cylindra — 500 ml HCl (1,19; cz.). Przepuszcza się CO_2 w celu usunięcia powietrza i mieszania cieczy i włącza prąd elektryczny o napięciu 6—7 V. Gęstość prądu katodowego 0,06 A/cm² (bierze się pod uwagę tylko powierzchnię elektrod zwróconą do diafragmy).

Po upływie 4 godz zaczyna się pobierać próbki cieczy i oznacza zawartość $TiCl_3$. Gdy zawartość $TiCl_3$ przestanie się zmieniać, lewaruje się roztwór w atmosferze CO_2, odparowuje w próżni w temp. 30—40 °C, aż otrzyma się 15-proc. roztwór $TiCl_3$ i przelewa do butelki z oranżowego szkła nepełnionej CO_2. Uzyskuje się 500 g 15-proc. roztworu (cz. d. a.).

Badanie czystości (wg Rosina)

Zawartość $TiCl_3$. Do 1 g $NaHCO_3$ w kolbie miarowej o poj. 100 ml dodaje się 20 ml wody wolnej [1] od O_2, a następnie małymi porcjami 10 ml stęż. HCl. 6 ml roztworu $TiCl_3$ szybko przenosi się do małego naczynia wagowego i waży. Roztwór przelewa się przez mały lejek do kolby miarowej, naczyńko spłukuje 10—15 ml 10-proc. HCl, dodaje wody wolnej od tlenu do kreski i miesza.

Dokładnie odważa się 1,2—1,25 niezwietrzałego $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ i rozpuszcza w 50 ml wody wolnej od O_2. Dodaje się 2 ml H_2SO_4, uprzednio rozcieńczonego 10 ml wody, i małymi porcjami ok. 1,5 g $NaHCO_3$. Z biurety wlewa się 30 ml roztworu $TiCl_3$ (p. wyżej), dodaje roztwór 1 g NH_4SCN w 5 ml wody i dalej miareczkuje roztworem $TiCl_3$ dopóty, dopóki nie zniknie czerwone zabarwienie. 1 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ odpowiada 0,3126 g $TiCl_3$.

[1] Wodę gotuje się przez 15—20 min i chłodzi.

U

Uran

U

Uranium — Уран — Uranium — Uran

C. at. 238,03

Własności

Srebrzystobiały, błyszczący, radioaktywny (okres półtrwania $4{,}5 \cdot 10^9$ lat), kowalny i ciągliwy metal. W postaci proszku jest barwy czarnej. Gęstość 18,695, tt. 1689 °C. Na powietrzu utlenia się, a w postaci proszku może się samorzutnie zapalić. Słabo ogrzany (do temp. 170 °C) spala się, silnie świecąc i tworząc U_3O_8. Sproszkowany U rozkłada wodę na zimno powoli, a dość szybko w temp. 100 °C. Zapala się w zetknięciu z F_2, tworząc UF_4. Łączy się także z chlorowcami (z Cl_2 w temp. 180 °C, z Br_2 w temp. 240 °C, a z J_2 w temp. 260 °C) z S (w temp. 500 °C), Se, N_2 (w temp. 1000 °C) i H_2. Rozpuszcza się w mineralnych kwasach z wydzieleniem H_2 i utworzeniem soli U (IV). Zasady na niego nie działają. W handlu znajduje się uran bardzo czysty (np. „Nuclearrein" Mercka). Uran i jego związki są silnie *toksyczne*.

Otrzymywanie [1]

Otrzymuje się głównie z tlenków lub halogenków uranu przez działanie metali alkalicznych lub ziem alkalicznych albo przez elektrolizę.

1) W żelaznym tyglu (wysokości 13 cm, o średnicy 1,6 cm i grubości ścian 0,1 cm) umieszcza się 7 g UO_2 i 11 g możliwie świeżo przedestylowanego Ca w postaci wiórów. Tygiel zakrywa się przykrywką i szwy spawa. Ogrzewa się przez godzinę do temp. 1000—1100 °C, przy czym dobrze jest osłonić tygiel warstwą proszku w celu ochrony przed utlenianiem. Po ochłodzeniu i otwarciu tygla zawartość tygla oblewa się 90-proc. alkoholem, który nasycono NH_4Cl,

[1] F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 655, lub F. Hein i S. Herzog, p. Brauer, t. II, str. 1249.

po czym dodaje wodnego roztworu NH_4Cl. W końcu przemywa się wodą i alkoholem. Produkt reakcji zawiera:

a) bardzo drobne cząstki, zawierające tlenki U, które można usunąć przez wymywanie,

b) cząstki metalicznego Fe o małej zawartości U, które można usunąć za pomocą magnesu,

c) cząstki niemagnetyczne, zawierające jednak dużo Fe, które odsiewa się przez sito z otworami o średnicy 0,1 mm,

d) drobny szarobrunatny proszek, zawierający ok. 97% U i 2—3% Fe oraz nieco tlenu. Wydajność tej części produktu wynosi 66%.

Czystość preparatu można znacznie poprawić, jeśli wnętrze tygla wyłoży się warstewką CaO, lecz uzyskuje się o wiele mniejszą wydajność.

2) Do korundowej rurki, tzw. tygla Tammanna, o średnicy 2 cm i wysokości 12 cm, możliwie szybko dodaje się 5 g NaCl, 13 g UCl_4 i 4,5 g świeżo pokrajanego pod eterem sodu, a na wierzch sypie warstwę NaCl tak, aby pomiędzy nią a brzegami tygla odległość wynosiła 1 cm. Tygiel ten wstawia się do nieco większego tygla żelaznego o grubości ścianek 3 mm, który następnie przykrywa się i brzegi spawa. Do żelaznego tygla przyspawa się 2 grube druty, aby można go było ustawić pionowo w elektrycznym piecu rurowym. W ciągu 2 godz podgrzewa się tygiel do temp. 1150 °C, utrzymuje tę temp. przez 15 min, po czym tygiel chłodzi. Po otwarciu tygla żelaznego działa się na zawartość tygla korundowego najpierw metanolem, który nasycono HCl, w celu usunięcia nadmiaru Na, a następnie gorącą wodą, aby usunąć NaCl. Jeśli pojawi się żółty $Na_2U_2O_7$, szlamuje się go wodą. Pozostałość przemywa się kilka razy roztworem HCl w metanolu, wodą i w końcu otrzymuje się U w postaci jasnoszarych kulek.

3) Bardzo czysty U otrzymuje się przez elektrolizę KUF_5 w stopionej mieszaninie NaCl — $CaCl_2$. Elektrolizę przeprowadza się w cylindrycznym tyglu grafitowym o średnicy wewnętrznej 6 cm, wysokości 15 cm i grubości ścian 1—2 cm. Tygiel służy za anodę, a prąd doprowadza się za pomocą paska blachy niklowej, owijającej górną część tygla. Za katodę służy blaszka molibdenowa grubości 0,05 cm i szerokości 1 cm, zanurzona w tyglu tak, aby była o 2,5 cm oddalona od dna tygla. Tygiel wstawia się do odpowiedniego naczynia z materiału żaroodpornego, które owija się drutem oporowym. Całość umieszcza się w naczyniu z blachy żelaznej, wyłożonym masą termoizolacyjną.

Najpierw w tyglu roztapia się mieszaninę 250 g NaCl i 250 g bezw. $CaCl_2$, utrzymując temp. w miarę możności w pobliżu 775 °C, po czym włącza prąd elektryczny (5 V i 30 A). Gęstość prądu powinna wynosić 150 A/dcm² katody. Do stopionej mieszaniny dodaje się małymi porcjami 30 g KUF_5. Uran wydziela się w postaci dendrytów. Po 45 min powoli wyjmuje się katodę z tygla i wstawia nową, dodając nowe porcje soli w miarę ich wyczerpywania się.

Uran na katodzie ma postać gąbczastej masy, którą przenika i którą otacza skrzepła mieszanina chroniąca U przed utlenieniem. Po zupełnym ostygnięciu oddziela się masę od katody i ługuje wodą. Drobne ilości CaF_2 usuwa się przez szlamowanie. Powinno się także usunąć drobnoziarniste cząstki U, gdyż łatwo ulegają one utlenieniu. Gruboziarniste cząstki U przemywa się 5-proc. CH_3COOH, alkoholem i eterem, suszy w próżni i przechowuje w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Uranawo-uranowy tlenek

U_3O_8

(Ośmiotlenek trójuranu)

Uranium oxydato-oxydulatum — Закись-окись урана — Urano-uranic oxide — Uran (IV, VI)-oxyd, Triuranoktoxyd

C. cz. 842,09

Własności

Ciemnozielony, czasem prawie czarny proszek o gęstości ok. 8,2, nierozp. w wodzie, rozp. w kwasach. Ogrzewany przez dłuższy czas w wysokiej temp. (powyżej 1000 °C) w atmosferze N_2 lub CO_2 traci O_2 i przechodzi w UO_2.

Wymagania techniczne dla gatunku cz.

	TY PY 1178-55	WWT (1962)
Zawartość U_3O_8, min. %	99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) chlorki (Cl)	0,002	0,01
2) siarczany (SO_4)		0,03
3) fosforany (PO_4)	0,002	
4) Substancje nierozp. w HNO_3	0,03	
5) substancje rozp. w H_2O (siarczany)		0,1
6) metale ciężkie (Cu)	0,002	
7) żelazo (Fe)	0,03	0,02
8) arsen (As)	0,0002	

Otrzymywanie [1]

1) Praży się (do temp. 700 °C) uranian amonowy $(NH_4)_2U_2O_7$, otrzymany przez działanie amoniaku na $UO_2(NO_3)_2$.

2) Handlowy $UO_2(OH)_2$ rozpuszcza się w HCl, ciepły roztwór nasyca H_2S i pozostawia na dłuższy czas w spokoju. Osad siarczków arsenu i metali ciężkich odsącza się, a do przesączu dodaje amoniaku i $(NH_4)_2CO_3$ w nadmiarze, krótko ogrzewa i w końcu dodaje $(NH_4)_2S$. Uran pozostaje w roztworze jako $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$, podczas gdy inne metale (grupy III) zostają strącone. Po oddzieleniu osadu do roztworu dodaje się HCl w nadmiarze, usuwa CO_2 przez gotowanie i dodając amoniaku oraz $(NH_4)_2S$ strąca U w postaci UO_2S (o barwie czekoladowej). Roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej, aż rozłoży się większa część $(NH_4)_2S$, odsącza osad UO_2 i S, przemywa dobrze wodą i praży (dmuchawka). Otrzymany U_3O_8 rozpuszcza się w HNO_3, roztwór sączy i odparowuje do początku krystalizacji. Otrzymane kryształy $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ rozpuszcza się w eterze, roztwór sączy i odparowuje do sucha na łaźni wodnej, a pozostałość silnie praży. W celu oczyszczenia otrzymany U_3O_8 jeszcze raz rozpuszcza się w HNO_3, powtarzając podane wyżej czynności.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 531.

Uranu trójtlenek

UO_3

(Tlenek lub bezwodnik uranowy)

Uranium oxydatum — Трёхокись урана, урановый ангидрид, окись уранила — Uranium trioxide, uranic oxide — Urantrioxyd

C. cz. 286,03

Własności

Pomarańczowożółty (bezp.) lub czerwony (heksagonalny) proszek o gęstości ok. 7,3; higroskopijny. Gotowany z wodą tworzy $UO_3 \cdot H_2O$. Ogrzany do temp. ok. 500 °C rozkłada się na U_3O_8 i O_2. Rozpuszcza się w kwasach mineralnych, a z zasadami tworzy uraniany.

Wymagania techniczne

	BTU-PU-1055-54[1]		WWT (1962)
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz.
Zawartość UO_3 min., %	98,5	98,0	95
Największa ilość zanieczyszczeń, %			
1) substancje nierozp. w HNO_3	0,03	0,05	0,01
2) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,01
3) fosforany (P_2O_5)	0,002	0,003	
4) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,003	
5) żelazo (Fe)	0,01	0,035	0,02
6) arsen (As)	0,0001	0,0001	
7) uran (U^{IV})	wg. przep.[2]		
8) siarczany (SO_4)			0,01

Otrzymywanie

1) $UO_3 \cdot H_2O$ suszy się [3] w suszarce w temp. 100 °C, a następnie ogrzewa (np. na łaźni olejowej pod wyciągiem) do temp. 250—300 °C, stale przy tym mieszając, aż otrzyma się ceglastoczerwony produkt.

2) Z roztworu $UO_2(NO_3)_2$ strąca się amoniakiem [4] $(NH_4)_2U_2O_7$, osad suszy, rozciera na proszek i ogrzewa do temp. 250 °C na łaźni olejowej. Do rozkładu 50 g potrzeba ok. 30 godz.

3) Z laboratoryjnych resztek [5] roztworów uranu. Resztki roztworów ogrzewa się do temp. 70—80 °C i dodaje 15—20-proc. NaOH do odczynu wyraźnie zasadowego (wobec fenoloftaleiny). Osad $Na_2U_2O_7$ oddziela się i przerabia, gdy zbierze się go odpowiednią ilość.

220 g $Na_2U_2O_7$ dodaje się porcjami po 20 g do rozworu 155 g HNO_3 (1,4) w 300 ml wody. Roztwór ogrzewa się do temp. 70—80 °C, sączy przez azbest, przesącz ogrzewa do wrzenia i dodaje do niego NH_4OH (0,91), aż całkowicie

[1] Kariakin i Angiełow, str. 532.

[2] 1 g UO_3 rozpuszcza się w 20 ml wody i 1 ml 20-proc. H_2SO_4. Roztwór dzieli się na 2 równe części. Jedna z nich pozostaje do porównania, do drugiej zaś dodaje się kroplami 0,1 n $KMnO_4$. Do zmiany barwy zużywa się najwyżej 0,05 ml 0,1 n $KMnO_4$.

[3] A. Rosenheim: *Z. anorg. Chem.* 20, 285 (1899); p. też P. Lebeau: *Compt. rend.* 154, 1808 (1912).

[4] Można także ogrzewać $UO_2(NO_3)_2$ w strumieniu O_2 do temp. 500 °C. Inne metody podają F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 660.

[5] Kariakin i Angiełow, str. 533.

strąci się $(NH_4)_2U_2O_7$ (potrzeba 400 ml). Osad przemywa się 10—15 razy przez dekantację wodą, po czym rozpuszcza w 50 ml 80-proc. CH_3COOH, ogrzewa do wrzenia i dodaje (200 ml) 20-proc. Na_2CO_3 do chwili, gdy rozpuści się tworzący się początkowo osad. Następnie wlewa się 600 ml wody, ogrzewa do temp. 70—80 °C i dodaje 100 ml 20-proc. NH_4OH i 50 ml mieszaniny magnezowej [1]. Osad zawierający P i As odsącza się, a do przesączu dodaje 120 ml HNO_3, gotuje i strąca $(NH_4)_2U_2O_7$, dodając 300 ml 20-proc. NH_4OH. Osad przemywa się 10 razy wodą przez dekantację, rozpuszcza w 50 ml 80-proc. CH_3COOH, ogrzewa do wrzenia i znowu strąca amoniakiem. Osad $(NH_4)_2U_2O_7$ suszy się w temp. 110—115 °C i praży przez dłuższy czas w temp. 270—300 °C. Uzyskuje się 90 g UO_3.

Uranylowy azotan

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Uranium nitricum — Азотнокислый уранил, нитрат уранила — Uranium (albo uranyl) nitrate — Uranylnitrat

C. cz. 502,13

Własności

Żółte kryształy o połysku zielonkawym w odbitym świetle, wykazujące zielono-żółtą luminiscencję pod wpływem wstrząsania, tarcia lub rozdrabniania, wietrzejące na suchym, a rozpływające się na wilgotnym powietrzu. Gęstość 2,742. Topią się w temp. 59,5 °C w swojej wodzie krystalizacyjnej. Przechowywane w próżni nad H_2SO_4 lub ogrzane do temp. 65 °C przechodzą w $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, a te w temp. 110 °C w dwuhydrat. W temp. 170 °C otrzymuje się sól bezwodną, która w wyższych temp. rozkłada się. Rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, eterze i acetonie, nie rozpuszcza się w benzenie, toluenie i ksylenie. *Roztworu eterowego nie należy wystawiać na działanie światła słonecznego, gdyż może nastąpić wybuch.*

W 100 g wody rozpuszcza się

w temp., °C	0	20	40	59,5	80
bezw. substancji, g	98,0	119,3	163	365	400

Gęstość roztworów wodnych [2] w zależności od stężenia $UO_2(NO_3)_2$ jest następująca:

% wag.	d^{25}	% wag.	d^{25}	% wag.	d^{25}	% wag.	d^{25}
1	1,0037	12	1,091	22	1,201	34	1,360
2	1,0104	14	1,111	24	1,226	38	1,422
4	1,0242	16	1,132	26	1,251	42	1,489
6	1,039	18	1,154	28	1,277	46	1,559
8	1,055	20	1,177	30	1,304	50	1,630
10	1,072						

Substancja ta jest *silnie toksyczna.*

[1] 100 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz. d. a.) i 125 g NH_4Cl (cz. d. a.) rozpuszcza się w 150 ml wody i dodaje 500 ml NH_4OH (cz. d. a.; 0,928).

[2] D'Ans i Lax, str. 803.

Uranylowy azotan

Wymagania techniczne

Gatunek	TY-PY-966-53 Cz. d. a.	TY-PY-966-53 Cz.	B.D.H. AnalaR	Merck zur Anal	WWT (1962) Cz. d. a.	WWT (1962) Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99	98,5	99		99	98
pH 5-proc. roztworu, min.			2,5			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,03	0,05		0,005	0,003	0,02
2) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,001	0,005	0,001	0,002
3) siarczany (SO_4)			0,005	0,005	0,005	0,02
4) fosforany (PO_4)	0,005	0,005				
5) amon (NH_4)			brak reakcji[1])			
6) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,004	0,004[2])	0,0005[2])	0,0005	0,004
7) żelazo (Fe)	0,0002	0,01	0,002	0,001	0,001	0,006
8) substancje niestrącalne NH_4OH (siarczany)	0,02	0,04				
9) arsen (As)	0,0001	0,0005				
10) wapń (Ca)			0,005	0,004	0,004	0,04
11) metale alkaliczne i inne (siarczany)			0,3	0,1	0,1	0,3
12) sód (Na)				0,02	0,02	0,1
13) uran (U^{IV})	wg przep.[3])		0,1	0,06	0,06	0,15

Otrzymywanie [4])

Do ogrzanego do temp. 75—80 °C roztworu 39 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a.) w 200 ml wody stopniowo dodaje się 71 g UO_3 (cz. d. a.) Roztwór sączy się, przesącz odparowuje najpierw w temp. 75—80 °C do gęstości 1,5, a następnie w temp. 60 °C do minimalnej objętości. Chłodzi się do temp. 20 °C, odsącza kryształy i suszy je w temp. pokojowej na szkle. Uzyskuje się 100 g czystego preparatu z wydajnością 80%.

W celu wykorzystania ługu pokrystalicznego ogrzewa się go do wrzenia, dodaje 40 ml 20-proc. NH_4OH, osad $(NH_4)_2U_2O_7$ przemywa 1-proc. roztworem NH_4NO_3, odsącza i praży przez 30—40 godz w temp. 270—300 °C. Otrzymuje się 13 g UO_3.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. Rozpuszcza się 0,9 preparatu w 5 ml H_2SO_4 i ogrzewa, aż pojawią się białe dymy. Chłodzi się, dodaje 10 ml wody i ogrzewa jak poprzednio. Ostatnie czynności powtarza się jeszcze 2 razy. Chłodzi się i rozcieńcza do 100 ml. Zestawia się reduktor Jonesa i reaktywuje amalgamat przepuszczając mieszaninę 40 ml 5 n H_2SO_4 i 60 ml wody, a następnie przemywając wodą (100 ml). Ślepa próba: przepuszcza się 200 ml 1 n H_2SO_4 przez kolumnę, a potem 100 ml wody, przepuszcza powietrze przez 10 min przez wyciek i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. Próba właściwa: przez kolumnę przepuszcza się 100 ml 1 n H_2SO_4, a potem przyrządzony roztwór preparatu, znowu 100 ml 1 n H_2SO_4 i 100 ml wody. Przez wyciek przepuszcza się przez 10 min powietrze i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ uwzględniając wynik ślepej próby. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,025107 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

[1]) 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NaOH i ogrzewa do wrzenia. Nie powinno wyczuwać się zapachu NH_3.

[2]) Jako Pb.

[3]) P. odsyłacz [3]) na str. 857 z tym, że powinno wystarczyć 0,05 ml 0,1 n $KMnO_4$.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 534.

2. *Roztwór (substancje nierozp.).* 10 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Roztwór powinien być klarowny i żółty.

3. *Chlorki.* 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i 1 ml 5 n HNO_3 i dodaje 1 ml 0,25 $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

4. *Siarczany.* 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i 1 ml 5 n HCl. dodaje 1 ml 1 n $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. *Żelazo.* 1 g preparatu i 0,1 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje 20 ml 5 n $(NH_4)_2CO_3$ i przepuszcza H_2S przez 30 sek. Sączy się i osad przemywa gorącym roztworem $(NH_4)_2CO_3$ rozcieńczonym 5 obj. wody. Osad rozpuszcza się w 5 ml 5 n HCl i 10 ml wody, odparowuje do sucha i rozpuszcza ogrzewając z 2 ml 5 n HCl i 18 ml wody. 10 ml zachowuje się do próby 6, a resztę bada się np. jak $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (p. str. 812).

6. *Metale ciężkie.* Do 10 ml roztworu z próby 5 dodaje się 5 n NH_4OH do odczynu bardzo słabo zasadowego (ok. 1 ml). Dodaje się 2 ml 1,5 m KCN, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 0,1 ml 0,5 m Na_2S. Ściemnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z 0,02 mg Pb^{2+}.

7. *Wapń.* 1 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody i 10 ml 5 n $(NH_4)_2CO_3$. Roztwór powinien być klarowny.

8. *Metale alkaliczne i inne.* 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, zagotowuje, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH, sączy, przesącz odparowuje do sucha, zwilża H_2SO_4 i praży. Może pozostać najwyżej 6 mg osadu.

9. *Amon.* 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NaOH i zagotowuje. Nie powinno się wyczuć zapachu NH_3.

10. *Sole uranawe (U^{IV})* 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 5 ml 5 n H_2SO_4 i 0,1 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie nie powinno zaraz zniknąć.

Uranylowy octan

$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

Uranium aceticum — Уксуснокислый уранил, ацетат уранила — Uranium (albo uranyl) acetate — Uranylacetat

C. cz. 424,13

Własności

Żółte, rombowe kryształy, o słabym zapachu CH_3COOH i gęstości 2,893 (15 °C). W temp. 110 °C tracą wodę krystalizacyjną, a w temp. 275 °C następuje rozkład z utworzeniem UO_3. Rozpuszczają się w wodzie (7,7 g w 100 g H_2O w temp. 15 °C), gorzej w alkoholu, nie rozpuszczają się w eterze. Z roztworów wodnych wydziela się na świetle słonecznym najpierw sól zasadowa, a później następuje rozkład. W ciemności roztwory wodne można długo przechowywać. Sól tę należy rozpuszczać w wodzie zakwaszonej CH_3COOH. Z szeregiem jonów metali tworzy sole podwójne lub potrójne. *Silnie toksyczna.*

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia podano poniżej.

% wag.	1	2	3	4
d^{20}	1,0055	1,0129	1,0203	1,0278

Wymagania techniczne

Gatunek	TY MГ УХП 171-58 Cz. d. a.	TY MГ УХП 171-58 Cz.	B.D.H. AnalaR	Merck zur Anal.	WWT (1962) Cz. d. a.	WWT (1962) Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	99,5	98	98		98,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	—	0,005	0,005	0,025
2) chlorki (Cl)	0,003	0,03	0,001	0,0075	0,0075	0,03
3) siarczany (SO_4)			0,005	0,01	0,005	0,02
4) amon (NH_4)	0,05	—	brak reakcji[1])			
5) metale ciężkie (Cu)	0,001	0,004	0,004[2])	0,0005[2])	0,0005	0,003
6) żelazo (Fe)	0,0001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,01
7) arsen (As)	0,0002	0,0005				
8) substancje niestrącalne NH_4OH (siarczany)	0,02	0,05		0,05[3])	0,05	0,4
9) wapń (Ca)			0,005	0,004	0,004	0,06
10) sód (Na)			0,03	0,005	0,005	0,03
11) uran (U^{IV})	wg przep.[1])		0,1	0,03	0,03	0,1

Otrzymywanie [4])

Do 500 ml 80-proc. CH_3COOH, ogrzanego do temp. 75—80 °C, stopniowo dodaje się 85 g UO_3 (cz. d. a.). Roztwór sączy się i przesącz odparowuje na łaźni wodnej w temp. 75—80 °C do początku krystalizacji (wyparowuje ok. 150 ml wody). Chłodzi się do temp. 15—20 °C (w niższych temp. krystalizuje trójhydrat), odsącza kryształy, przemywa je 30 ml wody i suszy na szkle w temp. pokojowej. Uzyskuje się 100 g preparatu cz. d. a. z wydajnością 80%. Ług pokrystaliczny przerabia się na UO_3.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość głównego składnika. 0,7 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml H_2SO_4 i ogrzewa do pojawienia się białych dymów. Chłodzi się, dodaje 3 ml HNO_3 i ogrzewa jak poprzednio. Dalej postępuje się jak przy badaniu $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ zaczynając od wyrazów „Chłodzi się, dodaje 10 ml wody ....."

2. Roztwór. 5 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody i 5 ml 5 n CH_3COOH. Roztwór powinien być klarowny i żółty.

3. Chlorki, siarczany, żelazo, metale ciężkie, wapń, amon, sole uranawe; p. badanie $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

4. Sód. Oznacza się fotometrem płomieniowym.

Uranylowy siarczan

$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$

Uranium sulfuricum — Сернокислый уранил — Uranium (uranyl) sulphate (sulfate) — Uranylsulfat

C. cz. 420,14

Własności

Cytrynowożółte kryształy, o gęstości 3,280 (16,5 °C) ogrzewane do temp. 115 °C tracą dwie cząsteczki wody, powyżej temp. 175 °C przechodzą w sól

[1]) P. azotan uranylowy.
[2]) Jako Pb.
[3]) Metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany).
[4]) Kariakin i Angiełow, str. 536.

bezwodną (o gęstości 5,24 (18 °)). Ogrzane do temp. czerwonego żaru rozkładają się. Rozpuszczalne w wodzie (1 cz. na 5 cz. H_2O) i w alkoholu (1 cz. w 25 cz. alkoholu). *Trujące.*

Gęstość roztworów wodnych [1] w zależności od stężenia $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ jest następująca:

% wag.	1	2	4	6	8	10	12
temp., °C	14	15,5	10,2	10,0	15,6	10,3	11,6
d	1,0062	1,0113	1,0229	1,0338	1,0442	1,0557	1,0669

Wymagania techniczne

	UO_2SO_4	$UO_2SO_4 \cdot 3{,}5H_2O$	$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	
	ВТУ-ИРЕА [2]	B.D.H.	WWT (1962)	
Gatunek	Cz.	(Cz.)	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %	93	97	97	95
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,03		0,002	0,01
2) chlorki (Cl)	0,0005	0,005	0,002	0,01
3) azotany (NO_3)		0,01	0,002	0,01
4) fosforany (PO_4)	0,005			
5) metale ciężkie (Cu)	0,001		0,001	0,005
6) żelazo (Fe)	0,002	0,01	0,001	0,005
7) substancje niestrącalne NH_4OH (siarczany)	0,02			
8) metale alkaliczne i inne		0,3		
9) arsen	0,0005			
10) uran (U^{IV})	wg przep. [3]			

Otrzymywanie

1) 88 g UO_3 dodaje się [2] małymi porcjami do ogrzanego do temp. 80 °C roztworu 17,5 ml H_2SO_4 (1,84) w 375 ml wody. Roztwór sączy się, przesącz odparowuje, aż ubytek wody wyniesie 190 g, chłodzi do temp. 30—35 °C i pozostawia na kilka dni. Kryształy odsącza się i suszy w eksykatorze nad H_2SO_4. Uzyskuje się 100 g preparatu z wydajnością 80%. Ług pokrystaliczny przerabia się na UO_3.

2) Krystaliczny $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ odparowuje [4] się ze stęż. H_2SO_4 do sucha, usuwa nadmiar kwasu przez ogrzewanie, pozostałość rozpuszcza w wodzie i postępuje dalej jak w poprzedniej metodzie.

---

[1] Gmelin, Nr systematyczny **55** (U), str. 154.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 535.

[3] 10 g preparatu rozpuszcza się w 20,0 ml wody, dodaje 10 ml 20-proc. H_2SO_4 i roztwór dzieli na 2 równe części. Jedna z nich służy do porównania, a do drugiej dodaje się kroplami 0,1 n $KMnO_4$. Do zmiany barwy zużywa się najwyżej 0,15 ml $KMnO_4$.

[4] Ebelmen; *J. prakt. Chem.* **27**, 385 (1842).

Uranylowy wodorotlenek

$UO_2(OH)_2$ lub H_2UO_4

(Kwas uranowy)

Acidum uranicum — Урановая кислота, гидрат окиси уранила — Uranic acid — Uranylhydroxyd, Uransäure

C. cz. 304,04

Własności

Pomarańczowożółty proszek lub rombowe kryształy. Gęstość 5,926. Ogrzany do temp. 300 °C przechodzi w UO_3. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza w kwasach.

Otrzymywanie [1]

20 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ogrzewa się z 50 g bezw. alkoholu na łaźni wodnej tak, aby alkohol powoli parował, lecz nie wrzał. Po pewnym czasie wydziela się żółty osad $UO_3 \cdot 2H_2O$. Dodaje się jeszcze alkoholu i dalej odparowuje. W końcu osad ługuje się wodą i suszy. Po ogrzaniu do temp. 100 °C otrzymuje się H_2UO_4.

[1] Vanino, t. I, str. 735.

Wanadu pięciotlenek

V_2O_5

(Bezwodnik wanadowy)

Acidum vanadicum anhydricum — Пятиокись ванадия, ванадиевый ангидрид — Vanadium pentoxide, vanadic anhydride — Vanadinpentoxyd

C. cz. 181,88

Własności

Pomarańczowożółty lub czerwony proszek o gęstości 3,36 i tt. 674 °C. Słabo rozp. w wodzie (0,07 g w 100 g), dobrze rozp. w alkoholu, kwasach i zasadach (tworzą się wanadany). Przez działanie stęż. HCl na V_2O_5 tworzy się $VOCl_2$ i Cl_2.

Wymagania techniczne

	TWT/FOCh/Odcz./77/58	ЦМТУ №-4566-55[1]			Baker
Gatunek	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.
Zawartość V_2O_5 min., %	98,0	99,75	99,4	99[2]	99,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2SO_4	0,05	0,1[3]	0,2[3]	0,3[3]	
2) chlorki (Cl)	0,01	0,005	0,01	0,02	0,2
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,01	0,02	0,04	
4) straty przy prażeniu		0,1	0,15	0,25	
5) metale ciężkie (Pb)		0,002	0,005	0,01	
6) żelazo (Fe)	0,005				
7) metale alkaliczne (siarczany)	0,5	0,02[4]	0,04[4]	0,1[4]	
8) amon (NH_4)		0,007	0,01	0,015	
9) dwutlenek węgla					0,3

[1] Kariakin i Angiełow, str. 103.
[2] Łącznie z V_2O_4 (dla wszystkich gatunków).
[3] Substancje nierozp. w HCl.
[4] Przeliczone na Na_2O.

Otrzymywanie

1) 131 g NH_4VO_3 (cz. d. a.) ogrzewa się [1] do temp. 350—400 °C w porcelanowej parownicy, często mieszając niklową łopatką. Początkowo masa czernieje, na skutek tworzenia się V_2O_4, ale w miarę prażenia czarna barwa przechodzi w czerwoną. Praży się jeszcze z 1—2 godz, po czym wykonuje próbę: 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml 30-proc. NaOH — nie powinien pozostać czarny osad. Jeśli pokaże się czarny osad, praży się dalej przez 20 min i znów wykonuje próbę. Uzyskuje się 100 g preparatu cz. d. a.

2) V_2O_5 na azbeście [2]. Wrzący roztwór 5 g NH_4VO_3 w 100 ml wody redukuje się NH_4HSO_3 i dodaje H_2SO_4, aż ciecz będzie miała czyste niebieskofioletowe zabarwienie. Następnie dodaje się 20 g azbestu, gotuje z roztworem przez 10—15 min, chłodzi do temp. 40—50 °C i dodaje stęż. NH_4OH do odczynu silnie zasadowego. Na azbeście osiada $V(OH)_3$. Azbest suszy się i nasyca niezredukowanym NH_4VO_3, przy czym zabarwia się on na kolor fioletowoniebieski. Rozszczepia się azbest na włókna, suszy i praży w temp. 500—600 °C. Zawiera do 50% V_2O_5.

3) Koloidalny V_2O_5. Przez szereg godzin ogrzewa [3] się V_2O_5 z trzeciorzędowym alkoholem butylowym C_4H_9OH. Otrzymuje się słabożółty roztwór estru $(C_4H_9)_3VO_4$. Roztwór sączy się i poddaje frakcyjnej destylacji w próżni. W razie potrzeby oczyszcza się przez ponowną destylację w próżni. Ester topi się w temp. 45—47 °C, a wrze w temp. 117 °C (15 mm Hg), 132 °C (32 mm Hg).

Na ester działa się wodą i początkowo otrzymuje się napęczniały osad barwy czerwonej, który gotowany z dużą ilością wody tworzy przezroczysty roztwór koloidalnego V_2O_5. Alkohol wyparowuje w czasie gotowania (tw. alkoholu 82 °C).

Roztwór nie zawiera elektrolitów.

Wanadylu siarczan

$VOSO_4 \cdot 3H_2O$

Vanadium sulfuricum — Сернокислый ванадил — Vanadyl sulphate (sulfate) — Vanadylsulfat

C. cz. 217,05

Własności

Niebieski, krystaliczny proszek, higroskopijny, dobrze rozp. w wodzie, trudno w alkoholu. W nieobecności tlenu trwały przez dowolnie długi okres czasu.

Handlowy $VOSO_4$ zawiera zmienną ilość wody krystalizacyjnej, którą traci całkowicie po ogrzaniu do temp. ok. 200 °C. Bezwodny znany jest w 2 odmianach: niebieskiej, rozp. w H_2O i zielonej, nierozp. w H_2O.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 103.
[2] G. Brauer, p. Brauer, t. II, str. 1111.
[3] W. Prandtl i L. Hess: Z. *anorg. Chem.* **82**, 103 (1913). Inne metody p. Brauer, tłum. ros., str. 585 albo t. II, str. 1111.

Wymagania techniczne

	$VOSO_4 \cdot 2H_2O$		$VOSO_4 \cdot xH_2O$
	TY ПМ 2112-49 Sojuzchimexport		Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	
Zawartość $VOSO_4$ min., %	43	42	97[1])
Straty suszenia, %			50
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) substancje nierozp.	0,02	0,03	
2) metale ciężkie (Pb)	0,005	0,01	
3) żelazo (Fe)	0,002	0,015	0,003
4) wanad pięciowartościowy			0,5[1])
5) metale alkaliczne (Na_2O)	0,07	0,1	
6) substancje niestrącalne NH_4OH			1,0

Otrzymywanie [2])

190 g V_2O_5 miesza się z 110 ml stęż. H_2SO_4 i 50 ml wody, aż otrzyma się gęstą papkę. Mieszanina silnie rozgrzewa się. Następnego dnia po dodaniu 100 ml wody ogrzewa się ją na łaźni wodnej i przepuszcza taką ilość SO_2, aby V_2O_5 przeszedł do roztworu. Ciemnoniebieski roztwór po przesączeniu odparowuje się na słabo wrzącej łaźni wodnej dopóty, dopóki nie otrzyma się gęstej bryi krystalicznej, którą odsącza się na szklanym sączku i przemywa alkoholem. Otrzymany jasnoniebieski proszek krystaliczny $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ suszy się w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5. Z ługu pokrystalicznego przez dalsze odparowywanie można otrzymać dodatkową porcję kryształów, lecz mniej czystych.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $VOSO_4$. 0,4 g wysuszonej próbki (p. próba 2) przenosi się ilościowo za pomocą 15—20 ml wody z naczyńka wagowego do zlewki. Dodaje się 3 ml H_2SO_4, przykrywa zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewa na łaźni do momentu rozpuszczenia się soli. Chłodzi się, rozcieńcza do 125 ml i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ do pojawienia się różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 1 min

1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}01630$ g $VOSO_4$

2. Straty przez suszenie. Suszy się 1 g preparatu w temp. 220 °C do stałego ciężaru. Ubytek masy nie powinien przekraczać 50%.

3. Wanad pięciowartościowy. Rozpuszcza się 1 g preparatu ogrzewając z 50 ml wody i 5 ml HCl w kolbie z doszlifowanym korkiem, chłodzi i dodaje 2 g KJ. Po upływie 30 min dodaje się 50 ml wody i wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ używając skrobi. Należy wprowadzić poprawkę na objętość 0,1 n $Na_2S_2O_3$ użytego do ślepej próby. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}005094$ g wanadu.

4. Substancje niestrącalne amoniakiem. Rozpuszcza się 1 g preparatu przez ogrzewanie z 20 ml wody i 2 ml HCl. Rozcieńcza się do ok. 75 ml i zobojętnia amoniakiem (wobec papierka lakmusowego). Przenosi się do cylindra, powoli dodaje jeszcze 5 ml amoniaku, rozcieńcza do 100 ml i pozostawia na noc. Dekantuje się 50 ml cieczy przez sączek, odparowuje do sucha i praży. Osadu może być najwyżej 5 mg.

5. Żelazo. 0,5 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając w 20 ml wody i 1 ml HCl. Rozcieńcza się 20 ml wody i mieszając powoli dodaje 10-proc. NaOH dopóty, do-

[1]) W subst. bezwodnej.
[2]) G. Brauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 592.

póki dalsze dodawanie NaOH nie powoduje już rozpuszczania się osadu. Sączy się i osad przemywa gorącą wodą tak długo, aż wody z przemywania będą bezbarwne. Sączek oblewa się 5 ml gorącego HCl (1 : 2) porcjami po 1 ml i dobrze przemywa gorącą wodą. Przesącz chłodzi się, rozcieńcza do 50 ml, dodaje ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w próbie kontrolnej, zawierającej w tej samej objętości 0,015 mg Fe^{3+}, 2 ml HCl, ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN.

Wapniowy azotan

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Calcium nitricum — Азотнокислый кальций, нитрат кальция — Calcium nitrate — Calciumnitrat

C. cz. 236,15

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 1,82, rozpływające się na powietrzu, topiące się w temp. 42,7 °C. Przez dłuższe ogrzewanie do temp. 130 °C (lub wyżej) otrzymuje się sól bezw. o gęstości 2,466 (wg danych rentgenowskich) i tt. 561 °C. Silnie ogrzane rozkładają się tworząc $Ca(NO_2)_2$, a w jeszcze wyższej temp. — CaO. Hydrat rozpuszcza się dobrze w wodzie [1] (w 100 g wody rozpuszcza się ok. 100 g bezw. soli w temp. 0 °C, a ok. 190 g w 40 °C), dość dobrze w alkoholu, prawie nie rozpuszcza się w stęż. HNO_3.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 4142-48 [2]			B.D.H.	Merck	Rosin
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	(Cz.)	zur Anal.	
Zawartość głównego składnika min., %	99	99	99	98		98
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,005	0,01		0,005	0,010 [3]
2) solny kwas (HNO_3)	wg przep. [4]				0,01	wg przep.
3) wolna zasada ($Ca(OH)_2$)					0,003	
4) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,01	0,005	0,003	0,003
5) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,03	0,02	0,005	0,020
6) fosforany (PO_4)					0,001	0,001
7) substancje nierozp. w alkoholu					0,005	
8) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,001
10) magnez				0,05		
11) Mg i metale alkaliczne (siarczany)	0,05	0,2	0,4		0,2	0,2
12) bar (Ba)					0,005	0,005
13) amon (NH_4)					0,005	0,005

[1] Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 147.

[2] Wg ZN-54/MPCh/BP-130 wymagania dla gatunków cz. d. a. i cz. są identyczne z GOST z tym, że preparat cz. zawiera co najmniej 98,0% $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

[3] I strącalne amoniakiem.

[4] 4 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 1 kroplę 1-proc. oranżu metylowego. Różowe zabarwienie powinno zmienić się po dodaniu 1 kropli 1 n Na_2CO_3.

Otrzymywanie [1]

1) Do roztworu 220 g NH_4NO_3 (cz.) w 400 ml wody, znajdującego się w porcelanowej parownicy pod wyciągiem, dodaje się porcjami po 8—10 g sproszkowany $Ca(OH)_2$, otrzymany przez zgaszenie 63 g techn. CaO (w przeliczeniu na 100-proc.) w 70 ml gorącej wody. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej, co pewien czas mieszając i uzupełniając straty wody przez parowanie, aż pozostanie tylko słaby zapach NH_3. Sączy się, osad przemywa wodą, do przesączu dodaje HNO_3 (1,4; cz.) do odczynu kwaśnego (papierek lakmusowy), ogrzewa do temp. 40—50 °C i sączy. Przesącz odparowuje się do objętości 400 ml, odsącza na gorąco osad $CaSO_4$ i roztwór dalej odparowuje, do objętości 350 ml. Zaszczepia się kryształkiem $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i chłodzi do temp. pokojowej. Kryształy odsącza się i nie susząc przenosi do słoja z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się 140 g preparatu cz. Wydajność (52%) można podwyższyć do 90%, jeśli wykorzysta się ług pokrystaliczny [2].

2) Do 100 ml HNO_3 (1,4; cz.) dodaje się 30 ml wody, a następnie małymi porcjami techn. $CaCO_3$ (nie zawierający większych ilości SO_4^{2-}), aż ustanie wydzielanie się CO_2. Dodaje się jeszcze nadmiar $Ca(OH)_2$ (cz.) i strąca Mn dodając kroplami 30-proc. H_2O_2

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + Ca(OH)_2 = MnO(OH)_2 + Ca^{2+} + H_2O$$

Przesącz po odsączeniu osadu gotuje się, chłodzi do temp. 60 °C, dodaje wody siarkowodorowej do całkowitego strącenia metali ciężkich, sączy, odparowuje do gęstości 1,5, zakwasza HNO_3 (ch. cz.), znowu sączy i chłodzi. Uzyskuje się 40 g kryształów o czystości cz.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość głównego składnika. 1,5 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i roztwór rozcieńcza do 100 ml. Do 25 ml roztworu dodaje się 2 ml HCl, rozcieńcza do 100 ml, dodaje 10 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$ i 2 krople czerwieni metylowej, ogrzewa prawie do wrzenia, dodaje kroplami, mieszając, 10-proc. NH_4OH, aż roztwór zabarwi się na żółto, dodaje jeszcze 25 ml 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, ogrzewa na łaźni wodnej przez 30 min, chłodzi i gdy osad opadnie, dekantuje ciecz przez tygiel sączący. Osad w zlewce przemywa się trzykrotnie przez dekantację porcjami po 30 ml zimnego 1-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, przenosi ilościowo do tygla sączącego za pomocą 1-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, przemywa zlewkę i osad 3 razy 10 ml zimnej wody. Tygiel z osadem umieszcza się w zlewce, dodaje 100 ml wody, 50 ml 25-proc. H_2SO_4 i z biurety 30 ml 0,1 n $KMnO_4$ i miesza dotąd, aż ciecz się odbarwi. Ogrzewa się do temp. ok. 75 °C i dalej miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = = 0,011808 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

2. Zasadowość, kwasowość. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 30 ml wody i dodaje 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny; różowe zabarwienie powinno pojawić się po dodaniu 0,2 ml 0,02 n NaOH.

3. Chlorki. Do roztworu 1 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 1 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,03 mg Cl^-.

4. Fosforany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w kilku ml wody, dodaje 5 ml HCl i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. HCl, po 1 ml odczynnika A i B na fosforany (str. 397) i ogrzewa do temp.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 216.

[2] Oczyścić można ponownie przekrystalizowując z roztworu słabo zakwaszonego. Suszyć można w eksykatorze próżniowym nad 60-proc. H_2SO_4.

60 °C w ciągu 10 min. Niebieskie zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, której dodano 0,01 mg PO_4^{3-}.

5. Siarczany. Odparowuje się 0,5 g preparatu z 3 ml HCl do sucha. Osad rozpuszcza się w 10 ml wody i dodaje 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie nie może być większe niż w roztworze kontrolnym, zawierającym 0,10 mg SO_4^{2-}, 1 ml 0,1 n HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$ w tej samej objętości co roztwór badany.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w wodzie i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej; roztwór B nie może być ciemniejszy niż roztwór A.

7. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 30 ml wody, dodaje 5 ml 10-proc. HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie nie powinno być intensywniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Fe^{3+}.

8. Magnez i alkalia. Do roztworu 2 g preparatu w 75 ml wody dodaje się 2 ml HCl, ogrzewa do wrzenia i dodaje 75 ml 5-proc. $H_2C_2O_4$. Powoli w ciągu 20 min zobojętnia się NH_4OH, chłodząc równocześnie, rozcieńcza do 200 ml i pozostawia na 4 godz lub przez noc. Sączy się, do 100 ml przesączu dodaje się kilka kropli H_2SO_4, odparowuje i praży. Osadu może być najwyżej 2,0 mg.

9. Substancje nierozp. i strącalne amoniakiem. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody, ogrzewa do wrzenia, słabo alkalizuje NH_4OH i gotuje przez 5 min. Jeśli jest osad, sączy się przez mały sączek z bibuły i przemywa małą ilością gorącej wody. Osad rozpuszcza się w gorącym 10-proc. HCl, gotuje przez 1 min i alkalizuje amoniakiem. Sączy się przez ten sam sączek, przemywa i praży. Wyprażonego osadu może być najwyżej 1,0 mg.

10. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 40 ml wody, dodaje 10 ml 10-proc. NaOH, dobrze miesza i pozostawia na 30 min chroniąc przed dostępem NH_3. 20 ml cieczy dekantuje się przez sączek z azbestu, przemyty uprzednio 10-proc. NaOH, rozcieńcza do 50 ml i dodaje 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie może być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym 0,02 mg NH_3, 4 ml NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera w tej samej objętości.

11. Bar. Rozpuszcza się 2 g preparatu i 2 g octanu sodowego w 15 ml wody, sączy, jeśli potrzeba, i do przesączu dodaje 1 kroplę lod. CH_3COOH oraz 0,3 ml 10-proc. $K_2Cr_2O_7$. W ciągu 15 min nie powinno pojawić się żadne zmętnienie.

Wapniowy chlorek

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ $CaCl_2$

Calcium chloratum — Хлористый кальций, хлорид кальция — Calcium chloride — Calciumchlorid

C. cz. 219,08 C. cz. 110,99

Własności

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — bezbarwne, trygonalne, rozpływające się kryształy o gęstości 1,712 (25 °C) i tt. 29,49 °C. Ogrzane przechodzą w dwuhydrat, substancję porowatą, higroskopijną i rozpływającą się, która prażona traci wodę całkowicie.

Bezwodny $CaCl_2$ — bezbarwne, regularne kryształy (lub porowata masa) o gęstości 2,17 (25 °C) i tt. 782 °C. „Topiony" $CaCl_2$ zawsze zawiera CaO ze

względu na częściowy rozkład. Rozpuszczając się w wodzie [1] wydziela ciepło. Rozpuszcza się także w alkoholu i acetonie.

W roztworze nasyconym na 100 g wody przypada [2]

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
bezw. $CaCl_2$, g	60,3	74,5	115,3	136,8	147,0	159,0

Wymagania techniczne

	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ GOST 4141-48[5]			B.D.H.[6]	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$[3] Merck	$CaCl_2$[4] ZN-58/MPCh/01-813	
Gatunek	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal. (kryst.)	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość[7] min., %	95	95	95	98		98,0	95,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,002	0,005	0,01		0,002	0,01	0,02
2) wolny kwas (HCl) lub	0,004	0,004	0,008	0,2 mlN/1 %	0,006	0,012	0,02
3) wolna zasada ($Ca(OH)_2$)					0,006	0,02	0,04
4) siarczany (SO_4)	0,002	0,005	0,01	0,005	0,007	0,01	0,02
5) azotany (NO_3)				0,002	0,002		
6) amon (NH_4)					0,007		
7) azot ogólny(N)						0,005	nie norm.
8) fosforany (PO_4)				0,001	0,002	0,003	"
9) krzemiany (SiO_2)				0,005			
10) metale ciężkie (Pb)	0,0002	0,0005	0,001	0,001	0,0007	0,0006	0,002
11) żelazo (Fe)	0,0001	0,0002	0,0005	0,0005	0,003	0,001	0,002
12) bar (Ba)	0,002	0,005	0,01	0,018)	0,003	0,005	0,02
13) magnez (Mg)	0,1[9]	0,2[9]	0,5[9]	0,02	0,15[9]	0,3[9]	1,0[9]
14) sód (Na)				0,1			
15) potas (K)				0,01			
16) arsen (As)				0,0001	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,0002	nie norm.
17) $Fe_2O_3 + Al_2O_3$					0,007		

[1] Gęstość (d^{20}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 147.

[2] D'Ans i Lax, str. 927 (w temp. 0—30 °C roztwór jest w równowadze z hydratem sześciowodnym, w temp. do 45 °C — z czterowodnym, a w temp. 45—100 °C — dwuwodnym).

[3] Wg GOST 4161-48 (z uzupełn. z XI. 1952) preparat „granulowany" odpowiadający $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, powinien zawierać 74% $CaCl_2$, żelaza (Fe) do 0,002% (cz. d. a.) lub 0,005% (cz.), magnezu i metali alkalicznych (siarczany), 0,2 lub 0,5% i wolnej zasady wg przepisu (tzn. 0,022 wzgl. 0,052% $Ca(OH)_2$).

[4] Bezw. $CaCl_2$. Dla $CaCl_2$ „topionego do eksykatorów" PN-/C-80254 i GOST 4460-48 (ze zmianami z XI. 1952) podają: zawartość $CaCl_2$ minimum 93%, wolnej zasady ($Ca(OH)_2$) najwyżej 1%, oraz magnezu i metali alkalicznych (siarczany) do 1% (PN) względnie 0,5% (GOST).

[5] Z uzupełnieniami z XI. 1952. Wymagania wg PN-55/C-80073 dla gatunków cz. d. a. i cz. są zgodne z GOST 4141-48.

[6] „Suszony $CaCl_2$" (odpowiadający $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) gatunku AnalaR powinien wg B. D. H. zawierać 70—75% $CaCl_2$, wolnej zasady może zawierać najwyżej dziesięciokrotnie, a innych zanieczyszczeń dwukrotnie więcej niż $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

[7] Zawartość $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ względnie $CaCl_2$ (w dwu ostatnich kolumnach).

[8] Bar i stront.

[9] Jako siarczany.

Otrzymywanie

1) 3 kg techn. $CaCl_2$, nie zawierającego chloranów [1] rozpuszcza się [2] w 4,5—5 l wody, dodaje 30 ml HCl (1,19) i 10—15 ml 30-proc. $BaCl_2$, miesza, pozostawia ciecz do sklarowania się, po czym oddzielne próbki roztworu bada na zawartość SO_4^{2-} i Ba^{2+}. Do jednej próbki (5 ml) roztworu dodaje się 20 ml wody, 1 ml HCl (1,12) i 0,5 ml 1 n $BaCl_2$: w ciągu 15 min zmętnienie nie powinno się pojawić. Do następnych 5 ml roztworu dodaje się 20 ml wody i 5 ml nasyconego roztworu $CaSO_4$: w ciągu 15 min nie powinno być zmętnienia. W zależności od tego, czy wykryje się obecność SO_4^{2-}, czy Ba^{2+}, dodaje się nieco $BaCl_2$ lub kroplami H_2SO_4, następnie ok. 50 ml mleka wapiennego do odczynu wyraźnie zasadowego wobec fenoloftaleiny i 3—4 g węgla aktywowanego. Dobrze miesza się, pozostawia na 2 godz i sprawdza odczyn roztworu, dodając w razie potrzeby jeszcze nieco $Ca(OH)_2$.

Następnego dnia sączy się i do przesączu dodaje HCl (cz.) dopóty, dopóki czerwień metylowa nie będzie się barwić na różowo, a oranż metylowy na żółto. Roztwór rozcieńcza się wodą do gęstości 1,226. Otrzymuje się 50-proc. roztwór $CaCl_2$.

W celu otrzymania kryształów $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ do 400 ml 50-proc. $CaCl_2$ dodaje się 1 g węgla aktywowanego, ogrzewa do temp. 90—100 °C, odparowuje do gęstości 1,37, sączy i pozostawia na 2 dni. Kryształy odsącza się i umieszcza w szczelnie zamkniętym słoju. Wydajność 45—47%.

2) W celu otrzymania [2] preparatu granulowanego 50-proc. roztwór $CaCl_2$ (p. metoda 1) odparowuje się w piecu muflowym w temp. 250—300 °C. Po godzinie masę kruszy się i praży jeszcze przez 1—2 godz, aż w przełamanych grudkach nie zauważy się już błyszczących kryształów. Grudki kruszy się do pożądanej wielkości, odsiewa miał i preparat przenosi do słoja.

Preparat nadający się do eksykatorów można otrzymać z techn. $CaCl_2$ ogrzewając go do temp. 250—300 °C.

3) „Topiony" $CaCl_2$ otrzymuje się przez stopienie w platynowej parownicy 200 g granulowanego $CaCl_2$ z 6—8 g NH_4Cl (cz.) w temp. 800 °C. Roztopioną sól wylewa się do żelaznych form.

4) W celu otrzymania bezw. $CaCl_2$, nie zawierającego $Ca(OH)_2$, ogrzewa się chlorek wapniowy do temp. 400 °C w strumieniu gazowego HCl i chłodzi w strumieniu N_2. Patrz też otrzymywanie bezw. $MgCl_2$.

Badanie czystości $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (wg „AnalaR" standards)

1. Zawartość $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Rozpuszcza się 0,45 g preparatu w 50 ml wody i 10 ml stęż. HNO_3, dodaje 50 ml 0,1 n $AgNO_3$ i 3 ml nitrobenzenu i przez minutę silnie wstrząsa (zatkawszy kolbę). Nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowuje się 0,1 n NH_4SCN używając roztworu $NH_4Fe(SO_4)_2$ jako wskaźnika i silnie wstrząsając po każdej dodanej porcji mianowanego roztworu. 1 ml 0,1 n $AgNO_3 = 0{,}01095$ g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

2. Roztwór. Rozpuszcza się 50 g preparatu w wodzie uzyskując 500 ml roztworu. Roztwór powinien być bezbarwny i przezroczysty.

3. Wolny kwas i wolna zasada. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody nie zawierającej CO_2 i miareczkuje 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl do pH 7,0. Nie powinno zużywać się więcej niż 0,1 ml 0,02 n NaOH lub HCl.

[1] 5 g soli oblewa się 20 ml HCl (1,10). Włożony papierek jodoskrobiowy nie powinien zabarwić się na niebiesko.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 227.

4. Siarczany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 50 ml H_2O, dodaje 1 ml 5 n HCl i 1 ml 0,5 m $BaCl_2$. W ciągu 6 godzin nie powinno być zmętnienia ani osadu.

5. Azotany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 10 ml 5 n H_2SO_4, pozostawia na 5 minut, co pewien czas mieszając, i sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się 1 ml roztworu karminu indygowego (p. str. 403) i 10 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

6. Fosforany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 40 ml wody. Do 20 ml (reszta do następnej próby) dodaje się 3 ml 5 n HCl, po 1 ml obu odczynników na PO_4^{3-} (str. 150) i ogrzewa przez 10 min w łaźni wodnej o temp. 60 °C. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy w ten sam sposób postąpi się z 20 ml wody zawierającej 0,01 mg PO_4^{3-}.

7. Krzemiany. Do 2 ml roztworu z próby 6 dodaje się 20 ml wody, 1 ml 5 n HCl, po 1 ml obu odczynników PO_4^{3-} (str. 403) i umieszcza na 10 min w łaźni wodnej o temp. 60 °C. Zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia roztworu zawierającego 0,005 mg SiO_2, z którym postąpiono analogicznie.

8. Żelazo. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HCl i bada jak Na_2HAsO_4 (str. 681) zaczynając od wyrazów „1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza".

9. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 45 ml wody, dodaje 5 ml 5 n NH_4OH i przez kilka sekund przepuszcza H_2S. Nie powinno być zmętnienia, a zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się, gdy po 0,02 mg Pb^{2+} doda się 3 ml 5 n CH_3COOH, 0,01 mg Fe^{3+}, rozcieńczy wodą do 40 ml, doda 10 ml 5 n NH_4OH i przepuści H_2S przez kilka sekund.

10. Bar i stront. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody i dodaje 10 ml nasyconego roztworu $CaSO_4$. Po upływie 6 godz nie powinno być zmętnienia ani osadu.

11. Magnez. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 30 ml wody, dodaje 4 ml 5 n NH_4OH i 5 ml 5 n CH_3COOH, ogrzewa do wrzenia, dodaje małymi porcjami 22 ml 10-proc. molibdenianu amonowego i przez 15 min łagodnie gotuje. Chłodzi się, uzupełnia wodą do 50 ml i sączy. Do 5 ml przesączu dodaje się 20 ml wody, 5 ml 0,01-proc. żółcieni tytanowej i 10 ml 5 n NaOH. Różowe zabarwienie nie może być ciemniejsze od pojawiającego się po dodaniu 5 ml żółcieni tytanowej i 10 ml 5 n NaOH do 25 ml wody zawierającej 0,02 mg Mg^{2+}.

12. Sód i potas oznacza się fotometrem płomieniowym.

13. Arsen. Rozpuszcza się 5 g preparatu w 50 ml wody, dodaje 10 ml HCl zawierającego $SnCl_2$ (p. odsyłacz 2 na str. 90) i oznacza As (p. badanie Zn). Plama powinna odpowiadać najwyżej 0,005 mg As.

Wapniowy fluorek

CaF_2

Calcium fluoratum — Фтористый кальций, фторид кальция — Calcium fluoride — Calciumfluorid

C. cz. 78,08

Własności

Biały proszek lub regularne kryształy o gęstości 3,18 (temp. 20 °C) i tt. 1418 °C. W wodzie bardzo słabo rozp.: 0,015 g/l w temp. 18 °C, nieco rozpuszcza się w rozc. kwasach mineralnych. Rozpuszcza się w stężonych kwasach, z wydzieleniem HF.

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-60/MPCh/N-897 Cz. d. a.	ZN-60/MPCh/N-897 Cz.	GOST 7167-54 Cz.	B.D.H. extra pure
Zawartość CaF_2 min., %[1]	99,0	98,0	98	99
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) straty przy prażeniu	2,0	2,5	0,6[2]	4
2) substancje rozp. w H_2O	0,10	0,15		
3) chlorki (Cl)	0,003	0,005	0,02	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,15	0,01
5) węglany (CO_3)	wg przep.	nie norm.	wg przep.[3]	
6) azot ogólny (N)	0,01	0,03	0,02	
7) metale ciężkie (Pb)	0,002	0,003	0,01	0,005
8) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,025	0,005
9) krzem (Si)	0,05	0,1	0,04	0,05(SiO_2)

Otrzymywanie

1) Do roztworu[4] 500 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.) w 750 ml wody, znajdującego się w porcelanowej parownicy i ogrzewanego za pomocą łaźni wodnej[5], dodaje się roztwór 160 g NH_4F w 400 ml wody. Sprawdza się, czy strącenie jest całkowite, ogrzewa mieszaninę przez 1,5 godz do temp. 60—70 °C, odstawia na dobę, ciecz dekantuje, a osad CaF_2 przemywa 2—3 razy wodą (po 1 l). Osad odsącza się, podsusza w temp. 60—80 °C i przez 3 godz praży w temp. 400—500 °C. Masę rozciera się, ponownie przemywa wodą przez dekantację (dziesięciokrotnie po 200 ml) dopóty, dopóki nie usunie się azotanów. Osad odsącza się, suszy w temp. 60 °C i praży przez 2 godz w temp. 400—500 °C. Wydajność prawie ilościowa.

2) Do zawiesiny 100 g $CaCO_3$ (cz. d. a.) w 100 ml wrzącej wody dodaje się 40-proc. HF (cz.) stale mieszając, aż ustanie wydzielanie się CO_2. Sączy się na gorąco, osad na sączku oblewa rozc. CH_3COOH w celu rozłożenia resztek $CaCO_3$, dobrze przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 300 °C.

Wapniowy fosforan dwuzasadowy

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

(Wodorofosforan wapniowy, ortofosforan dwuwapniowy)

Calcium phosphoricum bibasicum — Кислый двузамещённый фосфорнокислый кальций, гидрофосфат кальция — Calcium phosphate dibasic, calcium hydrogen(ortho)phosphate — Calcium hydrogenphosphat, Calcium(ortho)phosphat sec.

C. cz. 172,09

Własności

Bezbarwne, jednoskośne kryształy o gęstości 2,306 (16,5 °C), tracące powoli wodę po ogrzaniu do temp. 100 °C, prażone (950 °C) przechodzą w piro-

[1] W preparacie wyprażonym.
[2] Straty przy suszeniu.
[3] Gdy 2 g preparatu zwilży się w platynowej parownicy 5 ml 30-proc. CH_3COOH, nie powinny wydzielać się pęcherzyki CO_2.
[4] Kariakin i Angiełow, str. 224.
[5] Na zimno tworzy się galaretowaty osad.

fosforan. W wodzie prawie nierozp. (0,02 g w 100 g H_2O w temp. 24,5 °C), rozp. w rozc. HCl lub HNO_3, cytrynianie amonowym, nieco rozp. w CH_3COOH.

Wymagania techniczne

Gatunek	RN-59/MPCh/-1464		GOST 3204-46		Baker	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	98,0	97,0	98,0	98,0		
Straty przy prażeniu, %	24—26	23—26		24—26		23—26
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,01	0,005	0,01	0,010	0,015
2) fosforan jedno- i trójzasadowy	wg przep.[1])	nie norm.				wg przep.
3) chlorki (Cl)	0,002	0,02	0,01	0,02	0,002	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,02	0,04	0,010	0,030
5) azot całkowity (N)	0,02	0,1			0,005	
6) azotany (NO_3)						0,010
7) amon (NH_4)						0,010
8) węglany (CO_3)						0,03
9) fluorki (F)						0,0010
10) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,0025
11) żelazo (Fe)	0,002	0,005	0,0015	0,003	0,005	0,010
12) magnez (Mg)	0,1	nie norm.				0,20
13) bar (Ba)	0,01	0,01				
14) arsen (As)	0,0001	0,0005	0,001	0,002	0,0001	0,0005

Otrzymywanie [2])

90 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ i 5 g KH_2PO_4 rozpuszcza się w 1 l gorącej wody, po czym roztwór chłodzi do temp. pokojowej. Oddzielnie rozpuszcza się 110 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ w 1 l wody. Za pomocą 2 wkraplaczy wlewa się oba roztwory powoli i w takich samych ilościach do roztworu 10 g KH_2PO_4 w 0,5 l wody, znajdującego się w zlewce o poj. 3 l, utrzymywanego w temp. pokojowej i stale mieszanego mechanicznie. pH powinno utrzymywać się między 4 i 5. W tym celu do wszystkich trzech roztworów dodaje się czerwień metylową w takiej ilości, aby stężenie jej było jednakowe. Zmianę pH wykrywa się przez porównanie z roztworem kontrolnym i w razie potrzeby koryguje dodając KH_2PO_4. Należy zwrócić uwagę, aby oba odczynniki spływały do zlewki jednakowo i powoli tak, aby tworzący się miejscowo osad bardziej zasadowego fosforanu zdążył rozpuścić się przed dodaniem następnej kropli. Po 2,5—3 godz reakcja jest zakończona. Odsącza się ciecz znad osadu, który przemywa się 3 razy 330 ml roztworu zawierającego 0,16 ml 45-proc. H_3PO_4 w 1 l wody, następnie 250 ml etanolu i suszy na powietrzu. Przemywać należy szybko i bez przerw, najwyżej w ciągu 20 min, jeśli preparat ma być czysty. Ostatnie partie wody z przemywania mają pH ok. 5. Uzyskuje się 83 g preparatu (wydajność 96%).

Czystość preparatu określa się oznaczając ubytek masy przy prażeniu w temp. 900 °C (teoretycznie 26,17%).

[1]) P. badanie czystości (próba 3).
[2]) A. Tovborg Jensen i J. Rathlev, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 19.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Prawidłowość składu. Oznacza się wodę metodą Fischera w 0,25 g preparatu. Ok. 0,5 g preparatu praży się w temp. ciemnoczerwonego żaru do stałego ciężaru. Różnica między stratą przez prażenie i zawartością wody wg Fischera powinna wynosić **6,6** ± 0,4%.

2. Substancje nierozp. w HCl. 10 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając z 90 ml wody i 10 ml HCl. Sączy się, osad przemywa dobrze wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1,5 mg.

3. Sól jedno- i trójwapniowa. Preparat suszy się w temp. 200 °C do stałego ciężaru. Dokładnie odważa się 2 g wysuszonej próbki i ogrzewając rozpuszcza w 30 ml 1 n HCl. Chłodzi się do temp. 15 °C, dodaje 20 ml wody i kroplę oranżu metylowego i silnie wstrząsając miareczkuje 1 n NaOH do pojawienia się żółtego zabarwienia. Powinno się zużyć 7,10 do 7,50 ml 1 n HCl na 1 g wysuszonej próbki.

4. Węglany. Miesza się 2 g preparatu z 5 ml wody i dodaje 2 ml HCl. Nie powinny wywiązywać się pęcherzyki CO_2.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 30 ml wody i 3 ml HNO_3 i rozcieńcza do 50 ml. Do 20 ml dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

6. Fluorki. Do kolbki destylacyjnej o poj. 50 ml. połączonej z chłodnicą i zaopatrzonej w termometr oraz rurkę kapilarną, sięgające do wnętrza cieczy, dodaje się 4 g preparatu, 5 ml 70-proc. $HClO_4$, 15 ml wody i kilka perełek szklanych. Rurkę kapilarną łączy się z wkraplaczem z wodą. Kolbę umieszcza się na płytce azbestowej z otworem, przez który wystaje ok. $^1/_3$ kolby. Kolbę ogrzewa się płomieniem i destyluje, aż temp. wzrośnie do 135 °C, zbierając destylat pod powierzchnią kilku ml wody. Utrzymuje się temp. 135—140 °C przez dodawanie wody z wkraplacza. Destyluje się dopóty, dopóki w odbieralniku nie zbierze się 70 ml cieczy. Rozcieńcza się ją do 80 ml i miesza. 40 ml roztworu przenosi się do cylindra Nesslera. Do drugiego podobnego cylindra wlewa się 40 ml wody. Do obu cylindrów dodaje się po 0,1 ml 1-proc. roztworu alizarynosulfonianu sodowego i dobrze miesza. Do cylindra z destylatem dodaje się po kropli, mieszając, 0,05 n NaOH, aż pojawi się słaboróżowe zabarwienie, jak w cylindrze z wodą, a potem do obu cylindrów dodaje się po 1,00 ml 0,1 n HCl i dobrze miesza. Do cylindra z destylatem powoli wkrapla się z biurety roztwór $Th(NO_3)_4$ [1]) do momentu, gdy po zamieszaniu barwa cieczy zmieni się na słaboróżową. Zapisuje się objętość dodanego roztworu $Th(NO_3)_4$ i taką samą objętość wlewa do cylindra z wodą i miesza. Do cylindra z wodą wlewa się z biurety roztwór NaF (1 ml = 0,01 mg F^-), aż w obu cylindrach będą jednakowe zabarwienia (po wyrównaniu objętości). Miesza się i czeka dotąd, aż wypłyną wszystkie pęcherzyki powietrza. Sprawdza się punkt końcowy dodając 1—2 krople roztworu NaF do cylindra z wodą. Powinna wystąpić wyraźna zmiana barwy. Nie powinno się zużyć więcej niż 2 ml roztworu NaF (dodanego do cylindra z wodą).

7. Azotany. 0,5 g preparatu miesza się z 5 ml wody i dodaje HCl do rozpuszczenia się próbki. Rozcieńcza się do 10 ml, dodaje 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i 10 ml stęż. H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 5 min.

8. Amon. Do 0,5 g preparatu dodaje się 1,0 ml gorącej wody i HCl w ilości potrzebnej do rozpuszczenia, rozcieńcza do 40 ml, dodaje 20 ml 10-proc. NaOH i oddestylowuje 40 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 1 kroplę 5 n HCl. Destylat rozcieńcza się do 100 ml. Do 40 ml roztworu dodaje się 2 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie roztworu nie może być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg NH_3.

[1]) 0,25 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ rozpuszcza się w 1000 ml wody.

9. Siarczany. Rozpuszcza się 5 g preparatu ogrzewając z 5 ml HCl i 100 ml wody, po czym sączy. Przesącz ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i pozostawia do następnego dnia. Osad odsącza się, przemywa wodą i praży. Osadu może być najwyżej 4,0 mg.

10. Arsen. Do oznaczenia (p. badanie Zn) bierze się 0,4 g preparatu. Plama powinna odpowiadać najwyżej 0,002 mg As.

11. Metale ciężkie. Do 2 g preparatu daje się 25 ml wody, ogrzewa do wrzenia, dodaje HCl, najpierw 1,0 ml, a potem po kropli, aż do rozpuszczenia próbki. Do gorącego roztworu dodaje się 10-proc. NH_4OH kroplami dopóty, dopóki nie utworzy się nieco osadu, nie rozpuszczającego się po zamieszaniu. Znowu dodaje się kroplami HCl, mieszając, aż rozpuści się osad. Chłodzi się i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Pozostałe 30 ml rozcieńcza się do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

12. Żelazo. Do 1 g preparatu daje się 25 ml wody, ogrzewa i dodaje HCl małymi porcjami dopóty, dopóki próbka nie rozpuści się. Chłodzi się i rozcieńcza do 100 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 ml HCl, ok. 50 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 15 ml butanolowego roztworu KSCN (str. 45), dobrze wstrząsa i pozostawia do rozwarstwienia się. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze od zabarwienia w roztworze kontrolnym zawierającym 0,01 mg Fe^{3+}, 1 ml HCl, 10 ml H_2O i te same ilości innych odczynników użytych do próby.

13. Magnez. Miesza się 1 g preparatu z 15 ml wody, ogrzewa i dodaje kroplami HCl dopóty, dopóki próbka nie rozpuści się. Chłodzi się i rozcieńcza do 250 ml. 7 ml roztworu rozcieńcza się do 40 ml (A). Do 2 ml roztworu dodaje się 0,04 mg Mg^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (B). Dodaje się 0,3 ml 0,1-proc. roztworu żółcieni tytanowej (żółcieni Claytona) do roztworu A i 0,2 ml do roztworu B, a następnie po 20 ml 10-proc. NaOH do obu roztworów. Różowe zabarwienie w roztworze A nie może być ciemniejsze niż w roztworze B.

Wapniowy fosforan jednozasadowy

$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$

(Dwuwodorofosforan wapniowy, Ortofosforan jednowapniowy)

Calcium phosphoricum monobasicum — Кислый однозамещённый фосфорнокислый кальций, дигидрофосфат кальция — Calcium Phosphate monobasic, calcium dihydrogen (ortho-) phosphate — Calciumdihydrogenphosphat, Calciumphosphat prim.

C. cz. 252,07

Własności

Białe, trójskośne, rozpływające się kryształy o gęstości 2,22 (16 °C). Słabo rozp. w wodzie. Sól w roztworze hydrolizuje, tworzy się H_3PO_4 i strąca osad soli dwu- lub trójzasadowej. Nie rozpuszcza się w alkoholu. Rozpuszcza się w rozc. HCl, HNO_3 lub CH_3COOH.

Wapniowy fosforan jednozasadowy

Wymagania techniczne

	ZN-61/MPCh/N-955		Riedel de Haën	Rosin	GOST 10091-62	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ min., %:					96	93
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w HCl	0,01	0,02	0,01	0,015	0,015	0,03
2) chlorki (Cl)	0,002	0,004	0,005	0,005	0,0005	0,001
3) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,05	0,020	0,01	0,05
4) azotany (NO_3)	0,005	0,05	0,01	0,010	0,01 (N)	0,02 (N)
5) amon (NH_4)	0,01	0,04	0,01	0,010		
6) fluorki (F)			0,001	0,0010		
7) fosforan dwuzasadowy lub H_3PO_4	wg przep.			wg przep.	2,5 (H_3PO_4)	5,0 (H_3PO_4)
8) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,004	0,001	0,002	0,001	0,002
9) żelazo (Fe)	0,003	0,006	0,005	0,020	0,001	0,002
10) magnez (Mg)	0,1	0,2	0,2	0,20	0,025	0,05
11) bar (Ba)			0,01			
12) arsen (As)	0,0001	0,0002	0,0002	0,0005	$5{,}10^{-5}$	0,0002

Otrzymywanie [1]

50 g $CaCO_3$ rozciera się w moździerzu z 110 g 89-proc. H_3PO_4 i 200 ml 60-proc. H_3PO_4, aż przestanie wydzielać się CO_2. Do mieszaniny dodaje się 250 ml 60-proc. H_3PO_4 i ogrzewa do rozpuszczenia się substancji stałej. Jeśli potrzeba, sączy się przez szklany sączek (używając pompki wodnej). W celu otrzymania dużych kryształów, klarowny roztwór trzeba chłodzić do temp. 0 °C. Kryształy odsącza się i 7—8 razy przemywa porcjami po 70 ml acetonu. Uzyskuje się 92 g preparatu (73% w stosunku do $CaCO_3$) lub 111 g (88%), jeśli zamiast 60-proc. H_3PO_4 użyje się ługu pokrystalicznego z poprzedniej operacji. Otrzymany preparat nie jest higroskopijny.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozpuszcz. w HCl, chlorki, azotany, amon, fluorki, metale ciężkie, żelazo, magnez i arsen. Patrz badanie $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Jedynie oznaczając Fe należy do roztworu kontrolnego dodać 0,02 mg Fe^{3+} (zamiast 0,01 mg).

2. Sól dwuzasadowa lub nadmiar H_3PO_4. Rozciera się 1 g preparatu z 3 ml H_2O, rozcieńcza do 100 ml i dodaje 1 kroplę oranżu metylowego. Powinno pojawić się czerwone zabarwienie (nie ma soli dwuzasadowej), które powinno zmienić się w żółte po dodaniu najwyżej 0,8 ml 1 n NaOH (wolny H_3PO_4).

3. Siarczany. Oznacza się jak w przypadku $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ z tym, że osadu $BaSO_4$ nie może być więcej niż 2,5 mg.

[1] A. Tovborg Jensen i J. Rathlev, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 18.

Wapniowy octan

$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

Calcium aceticum — Уксуснокислый кальций, ацетат кальция — Calcium acetate — Calciumacetat

C. cz. 176,16

Własności

Biały, krystaliczny proszek o zapachu CH_3COOH. Ogrzewany do temp. 150 °C nie traci wszystkiej wody krystalizacyjnej. Prażony bez dostępu powietrza rozkłada się na aceton i $CaCO_3$. W 100 g wody rozpuszcza się [1].

w temp., °C	0	20	40	60	80	100
$Ca(CH_3COO)_2$, g	37,4	34,7	33,2	32,7	33,5	29,7

Gęstość roztworów wodnych [1] w zależności od stężenia bezw. soli jest następująca:

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,0043	6	1,0331	12	1,0679	18	1,1029
2	1,0100	8	1,0447	14	1,0795	20	1,1146
4	1,0215	10	1,0563	16	1,0912	22	1,1263

Wymagania techniczne

	ZN-55/MPCh/05-393		GOST 3159-51 [2]		Baker	Rosin
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	An. reag.	
Zawartość głównego składnika min., %	98,5	98,0	98	98	99,0	
pH 5-proc. roztworu					7,0—8,0	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w H_2O	0,02	0,04	0,005	0,01	0,010 [3]	0,015 [3]
2) wolny kwas (CH_3COOH)						0,20
3) wolna zasada						brak
4) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,003	0,005	0,002	0,005
5) siarczany (SO_4)	0,03	0,06	0,005	0,01	0,030	0,040
6) fosforany (PO_4)						0,001
7) azot ogólny (N)					0,002	0,005 [4]
8) metale ciężkie (Pb)	0,0015	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001
9) żelazo (Fe)	0,005	0,01	0,001	0,002	0,002	0,002
10) bar (Ba)	0,01	0,02			0,005	0,005
11) magnez (Mg)			0,002	0,003		
12) Mg i metale alkaliczne (siarczany)	0,5	1,0			0,20	0,20
13) substancje redukujące $KMnO_4$			wg przep. [5]			

[1] D'Ans i Lax, str. 946 i 811.
[2] Podobne są wymagania wg TWT/POCh/Tow./21/60 dla substancji bezw.
[3] oraz substancje strącalne NH_4OH.
[4] Azotany (NO_3).
[5] 1 g preparatu rozpuszcza się w 6 ml wody, sączy przez szklany sączek i przemywa osad 4 ml gorącej wody. Do przesączu dodaje się 2 ml H_2SO_4 (1,84) i 0,5 ml 0,1 n $KMnO_4$. Różowe zabarwienie powinno się utrzymać przez 5 min.

Otrzymywanie [1]

Do 210 ml 20-proc. CH_3COOH (cz.) dodaje się $CaCO_3$ (cz.), aż ustanie wydzielanie się CO_2. Dodaje się jeszcze nieco $CaCO_3$, ogrzewa do temp. 80 °C, odstawia na 2—3 godz i sączy. Przesącz zakwasza się 80-proc. CH_3COOH (cz.) do odczynu słabo kwaśnego (w celu uniknięcia tworzenia się soli zasadowej) i odparowuje, dodając co jakiś czas 1—2 ml CH_3COOH dopóty, dopóki nie otrzyma się gęstej papki. Kryształy odsącza się i suszy w temp. 60—70 °C. Uzyskuje się 40 g preparatu cz.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozpuszcz. i strącalne amoniakiem. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml wody, ogrzewa do wrzenia i lekko alkalizuje amoniakiem. Sączy się i osad przemywa małą ilością wody. Sączek oblewa się, po kropli, kilkoma ml gorącego 10-proc. HCl i dobrze przemywa wodą. Przesącz znów lekko się alkalizuje amoniakiem i ogrzewa do wrzenia. Osad zbiera się na tym samym sączku, przemywa wodą, praży i waży. Osadu może być najwyżej 1,5 mg.

2. Kwasowość, zasadowość. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 25 ml wody i dodaje 2 krople fenoloftaleiny: nie powinno być różowego zabarwienia. Dodaje się 0,1 n NaOH do pojawienia się różowego koloru; powinno zużyć się najwyżej 0,7 ml 0,1 n NaOH.

3. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 2 ml HNO_3 i rozcieńcza do 50 ml. Do 20 ml dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie powinno być większe od zmętnienia w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Cl^-.

4. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje ok. 5 mg NaCl i 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22), a następnie mieszając 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się przez 10 min.

5. Fosforany. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 1 ml HCl i po 1 ml odczynnika na fosforany (str. 397) i ogrzewa do temp. 60 °C w ciągu 10 min. Niebieskie zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, zawierającym 0,02 mg PO_4^{3-}.

6. Siarczany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 40 ml wody. Do 10 ml roztworu dodaje się 1 ml HCl i 2 ml 12-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie, jeśli się pojawia, nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg SO_4^{2-}.

7. Bar. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 15 ml wody i dodaje 1 kroplę lod. CH_3COOH. Sączy się, jeśli potrzeba, i do przesączu dodaje się 0,3 ml 10-proc. $K_2Cr_2O_7$. W ciągu 10 min nie powinno być osadu.

8. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 4 g preparatu w 30 ml wody, dodaje 2 ml 10-proc. HCl i rozcieńcza do 40 ml. Do 10 ml roztworu dodaje się 0,02 mg Pb^{2+} i rozcieńcza do 40 ml (A). Do pozostałych 30 ml dodaje się 10 ml wody (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

9. Żelazo. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza. Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,02 mg Fe^{3+}.

10. Magnez i metale alkaliczne. Rozpuszcza się 2 g preparatu w 75 ml wody, dodaje 5 ml HCl, ogrzewa do wrzenia i dodaje 75 ml 5-proc. $H_2C_2O_4$. Dalej postępuje się jak na str. 864.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 224.

Wapniowy siarczan

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $CaSO_4$

Calcium sulfuricum — Сернокислый кальций, сульфат кальция — Calcium sulphate (sulfate) — Calciumsulfat

C. cz. 172,17 C. cz. 136,14

Własności

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gips) — krystaliczna (jednoskośna) substancja o gęstości 2,32, tracąca po ogrzaniu do temp. 128 °C 1,5 mola wody. Otrzymany $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ jest substancją higroskopijną (stąd zastosowanie do osuszania cieczy i gazów („drierite")), która zmieszana z małą ilością wody szybko twardnieje tworząc $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, przy czym wydziela się ciepło (i nieco zwiększa objętość).

Powyżej temp. 163 °C traci gips obie cząsteczki wody i przechodzi w anhydryt $CaSO_4$. Bezw. $CaSO_4$ wiąże powoli wodę. Jeśli jednak temp. odwadniania przekroczyła 500 °C, $CaSO_4$ nie wiąże już wody. Bezw. $CaSO_4$ ma gęstość 2,96 i tt. 1450 °C.

Prażony do temp. 900—1200 °C tworzy sole zasadowe o składzie $xCaSO_4 \cdot yCaO$ (gips hydrauliczny), które zmieszane z wodą znowu tworzą twardą masę.

W 100 g wody rozpuszcza się 0,2036 g gipsu (w przeliczeniu na $CaSO_4$) w temp. 20 °C, a 0,162 g w temp. 100 °C. Nie rozpuszcza się w alkoholu.

Wymagania techniczne dla $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

	ZN-53/MPCh/BP-52		GOST 3210-46		B. D. H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Straty prażenia, %					20,5—21,5	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w HCl	0,025	0,05	0,025	0,05		0,02
2) wolny kwas (H_2SO_4)						0,01
3) azotany (NO_3)					0,004	0,005
4) węglany (CO_2)					0,1(CO_3)	0,005
5) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,003	0,005
6) amon (NH_4)	0,01	0,03	0,01	0,03		
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,002	0,001	0,002		0,002
8) żelazo (Fe)	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,001	0,001
9) arsen (As)					$4 \cdot 10^{-5}$	
10) Mg i metale alkaliczne (siarczany)	0,2	0,5	0,2	0,5	0,1	0,2

Otrzymywanie

1) Do ciepłego i przesączonego[1] roztworu 30 g $(NH_4)_2SO_4$ (cz.) w 250 ml wody dodaje się roztwór 50 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (cz.) w 200 ml wody i sprawdza, czy strącanie jest całkowite: próbka przesączonej cieczy nie powinna mętnieć po dodaniu roztworu $CaCl_2$. Ciecz pozostawia się na dłuższy czas, osad prze-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 221.

mywa 5—6 razy wodą przez dekantację, odsącza i przemywa, aż usunie się jony NH_4, po czym suszy na papierze pergaminowym w temp. 60—70 °C. Uzyskuje się preparat cz. z wydajnością 80—85%.

2) Bezw. $CaSO_4$ otrzymuje się przez prażenie $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ w temp. 500 °C do stałego ciężaru.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Roztwór. Roztwór 2 g preparatu w 100 ml ciepłego 5 n HCl powinien być klarowny i bezbarwny.

2. Węglany. 1 g preparatu gotuje się z 50 ml wody, chłodzi i miareczkuje 0,1 n HCl używając błękitu bromofenolowego jako wskaźnika. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,3 ml 0,1 n HCl.

3. Chlorki. Gotuje się 3 g preparatu z 50 ml wody, dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i sączy na gorąco; do ochłodzonego przesączu dodaje się 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Opalescencja nie może być większa niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg Cl^-.

4. Azotany. 0,5 g preparatu miesza się z 10 ml wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403), 10 ml 5 n H_2SO_4 i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie może zniknąć całkowicie.

5. Żelazo. 2 g preparatu gotuje się z 2 ml 5 n HCl i 6 ml wody, chłodzi, sączy i przesącz rozcieńcza do 10 ml. Do 5 ml dodaje się 1 kroplę 0,1 n $KMnO_4$ i miesza. Dodaje się 5 ml 7,5 n NH_4SCN i 10 ml mieszaniny złożonej z równych objętości alkoholu amylowego i octanu amylu, silnie wstrząsa i odstawia do rozwarstwienia się. Do otrzymania takiego samego zabarwienia górnej warstwy nie powinno się do roztworu kontrolnego zużyć więcj niż 0,01 mg Fe^{3+}.

6. Metale alkaliczne. Ogrzewa się do wrzenia 2 g preparatu z 6 ml stęż. HCl i 100 ml wody, dodaje się w małym nadmiarze 5 n NH_4OH i 2,5 g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ i ogrzewa przez godzinę na wrzącej łaźni wodnej, po czym sączy się, przesącz odparowuje do sucha i praży w celu usunięcia soli amonowych. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody i 1 ml 5 n HNO_3, dodaje 2 ml 5 n NH_4OH i 2 ml 0,25 m $(NH_4)_2C_2O_4$ i po godzinie sączy. Przesącz odparowuje się do sucha i praży. Nie powinno pozostać więcej niż 2 mg osadu.

7. Arsen. Na 5 g preparatu działa się 10 ml stęż. HCl (zawierającego 3,3 g $SnCl_2$ w 1 l kwasu) i 50 ml wody i mieszaninę przenosi do aparatu do oznaczania As (str. 244). Plama (na bibule z $HgCl_2$) może odpowiadać najwyżej 0,002 mg As.

8. Strata przez prażenie. 1 g preparatu, dokładnie zważony, ogrzewa się do temp. czerwonego żaru. Ubytek masy nie może być mniejszy niż 205 mg i większy niż 215 mg.

Wapniowy siarczek

CaS

Calcium sulfuratum — Сернистый кальций, сульфид кальция — Calcium sulphide (sulfide) — Calciumsulfid

C. cz. 72,14

Własności

Żółtawy lub jasnoszary, a w stanie czystym biały proszek o gęstości 2,56 (23,6 °C). W wodzie bardzo słabo rozp. (0,015 g w 100 g w temp. 10 °C), nieco lepiej w gorącej wodzie (0,033 g w temp. 90 °C), w której jednak ulega hydro-

lizie. Nie rozpuszcza się w alkoholu. Na powietrzu utlenia się. Wilgotne powietrze, a szczególnie kwasy, nawet słabe, rozkładają CaS z wydzieleniem H_2S.

Wymagania techniczne wg BTU PU 1061-54 [1] dla gatunku cz.

Zawartość CaS min., %	
w preparacie opuszczającym zakład produkcyjny	60—67
po upływie miesiąca	45
Substancje utleniane jodem (CaS_2O_3) maks., %	
w preparacie opuszczającym zakład produkcyjny	5,5
w preparacie po upływie miesiąca	8,5
Arsen (As) maks., %	0,00015

Otrzymywanie

1) Roztarty na proszek [1] $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ umieszcza się w łódeczkach warstwą o grubości co najmniej 10 mm i wstawia do pieca rurowego ogrzanego do temp. 800 °C. W tej temp. utrzymuje się przez 2,5—3 godz, po czym chłodzi do temp. 200 °C, wypiera powietrze wpuszczając gaz generatorowy i przez 2,5—3 godz ogrzewa do temp. 1000—1050 °C. Tlenek węgla CO redukuje $CaSO_4$ do CaS.

Chłodzi się do temp. 600 °C, przerywa dopływ gazu, a produkt, zawierający ok. 60% CaS i znaczne ilości CaO i $CaSO_4$, przenosi do eksykatora zawierającego bezw. $CaCl_2$.

2) Małe ilości [2] (3—5 g) można otrzymać umieszczając $CaCO_3$ (cz. d. a.) w piecu rurowym ogrzanym do temp. ok. 1000 °C i przepuszczając energicznie strumień H_2S i H_2 (ok. 1 obj.: 1 obj.). Gdy już nie wydziela się woda w wyniku reakcji: $CaCO_3 + H_2S = CaS + CO_2 + H_2O$, przepuszcza się jeszcze tylko H_2 przez 1/2 godz w celu rozłożenia wielosiarczków i chłodzi w strumieniu H_2.

Wapniowy tlenek

CaO

(Wapno palone)

Calcium oxydatum, calcaria usta — Окись кальция, негашеная известь — Calcium oxyde, lime, calx — Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk

C. cz. 56,08

Własności

Biały proszek lub regularne kryształki o gęstości 3,22 (3,38 wg danych rentgenowskich), tt. 2572 °C i tw. ok. 2850 °C. Na powietrzu chłoną wilgoć i CO_2. Z wodą tworzą $Ca(OH)_2$ wydzielając przy tym dużo ciepła. Rozpuszczalność w wodzie, p. $Ca(OH)_2$. Nie rozpuszczają się w alkoholu.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 220.
[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 829.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 8677-58 Cz. d. a.	GOST 8677-58 Cz.	Baker An. reag.	Rosin	WWT (1961) Cz. d. a.	WWT (1961) Cz.
Zawartość CaO min., %	97,5	96,0			97,5	96,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) straty przez prażenie			5,0	10,0		
2) substancje nierozp. w HCl	0,01	0,02	1,0[1])	0,30[1])	0,1[1])	0,5[1])
3) węglan ($CaCO_3$)	1,0	2,5			1,0	3,0
4) chlorki (Cl)	0,005	0,015	0,005	0,005	0,005	0,015
5) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,10	0,10	0,05	0,10
6) azotany (NO_3)	0,05	nie norm.	0,010	0,010	0,010	0,1
7) azot ogólny (N)	0,03	0,06				
8) metale ciężkie (Pb)	0,005	nie norm.	0,005	0,005	0,005	0,01
9) żelazo (Fe)	0,01	0,02	0,05	0,015	0,015	0,03
10) Mg i metale alkaliczne (MgO)				1,0	1,0	3,0

Otrzymywanie

$CaCO_3$ (cz. d. a.) lub CaC_2O_4 praży się w kwarcowym tyglu przez 2—3 godz w temp. 970—1050 °C i otrzymuje się CaO cz. d. a.

Badanie czystości [2])

1. Substancje nierozp. w CH_3COOH i strącalne amoniakiem. 3 g preparatu miesza się z 50 ml wody, ostrożnie dodaje 10 ml lod. CH_3COOH i odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 100 ml wody, ogrzewa do wrzenia i słabo alkalizuje NH_4OH. Sączy się i sączek przemywa małą ilością wody. Sączek skrapia się kilkoma ml ciepłego 10-proc. HCl i dobrze przemywa wodą. Przesącz słabo alkalizuje się amoniakiem, gotuje i sączy przez ten sam sączek, przemywa wodą, praży i waży. Osadu może być najwyżej 10 mg.

2. Straty przez prażenie. Dokładnie odważa się 1 g CaO i silnie praży do stałego ciężaru. Ubytek masy powinien wynieść najwyżej 10%.

3. Chlorki. Miesza się 1 g CaO z 40 ml wody i ostrożnie dodaje 4 ml HNO_3. Sączy się i do przesączu dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie nie może być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,05 mg Cl^-.

4. Azotany. Miesza się 0,5 g CaO z 8 ml wody, ostrożnie dodaje 1,5 ml lod. CH_3COOH, następnie 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się w ciągu 5 min.

5. Siarczany. Do 5 g CaO dodaje się 75 ml wody, kroplami HCl do rozpuszczenia się CaO, a potem jeszcze 1 ml nadmiaru HCl. Sączy się, przesącz ogrzewa do wrzenia i dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$. Następnego dnia odsącza się utworzony osad, przemywa wodą i praży. Osadu może być najwyżej 12 mg.

6. Metale ciężkie. 2 g CaO miesza się z 25 ml wody, ostrożnie dodaje się 7 ml HCl, następnie 3 ml HNO_3 i odparowuje do sucha. Osad rozpuszcza się w 1 ml 10-proc. HCl i 25 ml gorącej wody, sączy i przemywa kilkoma ml wody. Do przesączu dodaje się 2 krople fenoloftaleiny i tyle 1 n NaOH, aby pojawiło się trwałe różowe zabarwienie, które usuwa się 1 lub 2 kroplami 1 n HCl. Roztwór rozcieńcza się do 100 ml (roztwór S).

Do 10 ml roztworu S dodaje się 0,02 mg Pb^{2+}, 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (A). Do 30 ml roztworu S dodaje się 1 ml 1 n CH_3COOH i rozcieńcza do 40 ml (B). Do obu roztworów dodaje się po 10 ml wody siarkowodorowej. Roztwór B nie może być ciemniejszy od roztworu A.

7. Żelazo. Do 5 ml roztworu S (p. próba 6) dodaje się 2 ml HCl i rozcieńcza do 50 ml. Dodaje się ok. 30 mg $(NH_4)_2S_2O_8$ i 3 ml 25-proc. NH_4SCN i miesza.

[1]) Substancje nierozp. w CH_3COOH i strącalne NH_4OH.

[2]) Wg Rosina; p. też Farmakopea Polska III, str. 128.

Czerwone zabarwienie nie może być ciemniejsze niż w roztworze kontrolnym, do którego użyto 0,015 mg Fe^{3+}.

8. Magnez i metale alkaliczne. Miesza się 1 g CaO z 50 ml wody, ostrożnie dodaje 6 ml HCl, ogrzewa do wrzenia i dodaje 50 ml 5-proc. $H_2C_2O_4$. Powoli zobojętnia się amoniakiem chłodząc przy tym roztwór. Rozcieńcza się do 150 ml i pozostawia na 4 godz lub przez noc. Sączy się, do 75 ml przesączu dodaje 0,5 ml H_2SO_4, odparowuje, praży i waży. Wyprażonego osadu może być najwyżej 15 mg.

Wapniowy węglan

$CaCO_3$

Calcium carbonicum (praecipitatum) — Углекислый кальций, карбонат кальция — Calcium carbonate (precipitated) — Calciumcarbonat

C. cz. 100,09

Własności

Biały, krystaliczny proszek o gęstości 2,71 (20 °C). Ogrzewany zaczyna się rozkładać w temp. 420 °C; w temp. 894 °C prężność CO_2 wynosi 1 Atm. W wodzie słabo rozp.: w 100 g wody w temp. 18 °C rozpuszcza się 1,3 do $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ g. Lepiej (ok. 100 razy) rozpuszcza się w wodzie nasyconej CO_2, gdyż wówczas tworzy się $Ca(HCO_3)_2$. Rozpuszcza się w kwasach z wydzieleniem CO_2.

Wymagania techniczne dla $CaCO_3$ strąconego

	PN-59/C-80256		GOST 4530-48		B. D. H.	Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $CaCO_3$ min., %	99,0	98,5			99	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) alkaliczność		wg przep.[1]		nie norm.	0,25 ml N/1 %	
2) substancje nierozp. w HCl	0,005	0,03	0,01	0,03	brak[2]	0,005
3) chlorki (Cl)	0,001	0,01	0,002	0,01	0,001	0,005
4) siarczany (SO_4)	0,005	0,05	0,01	0,05	0,01	0,005
5) fosforany (PO_4)	0,001	nie norm.			0,002	0,001
6) azot ogólny (N)	0,03	nie norm.			[3]	0,001
7) metale ciężkie (Pb)	0,0005	0,003	0,002	0,01	0,002	0,0008
8) żelazo (Fe)	0,001	0,003	0,005	0,01	0,001	0,002
9) glin (Al)	0,002	nie norm.				0,002
10) bar (Ba)	0,005	0,01				0,005
11) magnez (Mg)	0,002	nie norm.			0,02	0,002
12) metale alkaliczne			0,05	nie norm.	0,05	
13) Mg i metale alkaliczne (siarczany)	0,3	0,5	nie norm.	1,0		0,3
14) arsen	0,0005	0,0005				
15) straty przy suszeniu	1	1				
16) krzemiany (SiO_2)					0,01	

[1]) 3 g preparatu wytrąca się przez 10 min z 30 ml ciepłej wody, chłodzi i szybko sączy. Do 20 ml przesączu dodaje się 2 krople 1-proc. fenoloftaleiny. Różowe zabarwienie powinno zniknąć po dodaniu 1 kropli 0,1 n HCl.

[2]) 50 g preparatu rozpuszcza się w 225 ml 5 n HCl i 250 ml wody i rozcieńcza do 500 ml. Roztwór powinien być przezroczysty i bezbarwny.

[3]) Do 0,02% azotanów (NO_3) i 0,05% soli amonowych (NH_4).

Otrzymywanie

1) 100 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się[1] w 200 ml wody, a 47 g $(NH_4)_2CO_3$ (cz.) w 200 ml wody. Do każdego z tych roztworów dodaje się po 10 ml drugiego roztworu, odsącza osady, a przesącze powoli, mieszając, zlewa się z jednakową prędkością do zlewki zawierającej 200 ml wody. Gdy osad osiądzie, sprawdza się, czy strącanie jest całkowite, dodając w razie potrzeby nieco jednego lub drugiego roztworu. Osad $CaCO_3$ odsącza się i przemywa słabym strumieniem wody, aż usunie się NO_3^-, na co zużywa się ok. 1,5 l wody. Osad suszy się w temp. 110 °C. Uzyskuje się 36 g preparatu cz. d. a. o zawartości 99,96% $CaCO_3$. Wydajność 94%.

2) W celu otrzymania $CaCO_3$ do luminoforów[1] do roztworów $Ca(NO_3)_2$ i $(NH_4)_2CO_3$ dodaje się po kilka kropli roztworu $(NH_4)_2S$ i pozostawia je na 1—2 dni w celu strącenia się siarczków. Z przesączonymi roztworami postępuje się jak wyżej.

3) Rozpuszcza się[2] biały marmur w czystym HNO_3. Gdy usunie się CO_2 przez gotowanie, do gorącego roztworu dodaje się mleka wapiennego w celu strącenia obcych metali jak Cu, Fe, Mg. Do przesączu, ogrzanego prawie do wrzenia, wprowadza się CO_2. W zależności od ilości $Ca(OH)_2$ w roztworze tworzy się $Ca(HCO_3)_2$, który w czasie gotowania roztworu rozkłada się z utworzeniem $CaCO_3$, porywającego ze sobą ślady Fe. Do przesączonego i zimnego roztworu $Ca(NO_3)_2$ wprowadza się stęż. roztwór $(NH_4)_2CO_3$ (ch. cz.), do którego dodano stęż. NH_4OH w ilości 1/3 objętości. Osad dokładnie przemywa się i suszy.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. w HCl. 20 g preparatu wstrząsa się z 100 ml wody i rozpuszcza dodając stopniowo 60 ml 25-proc. HCl, zagotowuje, jeszcze gorący roztwór sączy, osad przemywa gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1 mg.

2. Chlorki. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 12 ml wody i 3 ml 9-proc. HNO_3, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

3. Siarczany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, odparowuje do sucha, osad ogrzewa przez 30 min do temp. 105 °C, rozpuszcza w 22 ml wody i 0,2 ml HCl, dodaje 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 3 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

4. Fosforany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 11 ml HNO_3 (1,30) i 9 ml wody, odparowuje do sucha, osad ogrzewa przez 30 min do temperatury 105 °C, rozpuszcza w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 14 ml wody, dodaje 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (str. 4) i na 4 godz zostawia w temp. 40—45 °C. Żółte zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ PO_4^{3-}.

5. Azot całkowity. 2 g preparatu w kolbie destylacyjnej rozpuszcza się w 10 ml 25-proc. HCl i 40 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 150 ml i dodaje 20 ml NaOH (1,3) wolnego od N i 1 g stopu Devardy. Dalsze postępowanie jak w przypadku badania KCl (str. 564) zaczynając od wyrazów „pozostawia na 1 godz i oddestylowuje...".

6. Metale ciężkie. 2 g preparatu rozpuszcza się w 8 ml wody i 6 ml 25-proc. HCl, zagotowuje, zobojętnia 10-proc. NH_4OH, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH, chłodzi,

[1] Kariakin i Angiełow, str. 222.
[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 823.

rozcieńcza do 15 ml i wysyca H_2S. Ściemnienie roztworu powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej, do której zamiast roztworu preparatu wzięto: osad po odparowaniu 5,5 ml HCl. 0,5 ml HCl, $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ g Pb^{2+} i 10 ml wody (i postępowano dalej jak wyżej).

7. Żelazo. 1 g preparatu rozpuszcza się w 6 ml 9-proc. HNO_3 i 10 ml wody, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w ślepej próbie po dodaniu $2 \cdot 10^{-5}$ g Fe^{3+}.

8. Glin. 1 g preparatu rozpuszcza się w 5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, odparowuje do sucha, osad rozpuszcza się w 10 ml wody, w razie potrzeby zobojętnia, dodaje 1 ml HCl, 0,1 ml roztworu moryny (str. 65) i 1 g $NaCH_3COO$, silnie wstrząsa, pozostawia na 5 min i sączy. Żółtozielona fluorescencja powinna być słabsza niż w próbie kontrolnej, do której użyto $2 \cdot 10^{-5}$ g Al^{3+}.

9. Bar. Roztwór 2 g preparatu w 10 ml 32,5-proc. CH_3COOH odparowuje się do sucha, osad rozpuszcza ogrzewając z 10 ml CH_3COOH i 30 ml wody, sączy, 10 ml przesączu znowu odparowuje do sucha, osad ogrzewa w suszarce w temp. 105 °C, aż zniknie zapach CH_3COOH, dodaje 2 g $NaCH_3COO$ i 2 ml 5-proc. K_2CrO_4, zagotowuje i pozostawia na 15 godz. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ g Ba^{2+}.

10. Magnez i metale alkaliczne. 4 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 50 ml 32,5-proc. CH_3COOH, rozcieńcza do 100 ml, zagotowuje, alkalizuje 10-proc. NH_4OH, zagotowuje, dodaje roztwór 6 g $(NH_4)_2C_2O_4$ w 100 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 300 ml, pozostawia na 4 godz i sączy. 150 ml przesączu odparowuje się do sucha w parownicy platynowej, osad słabo praży, rozpuszcza w 5 ml wody, dodaje 1 ml NH_4OH i 1 ml 5-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, ogrzewa prawie do wrzenia, pozostawia na 3 godz i sączy. Osad przemywa się trzykrotnie porcjami po 5 ml wody i połączone przesącze odparowuje do sucha. Osad odparowuje się z 0,5 ml stężonego H_2SO_4 i praży. Powinno go pozostać najwyżej 6 mg. Służy do próby 11.

11. Magnez. Osad z próby 10 rozpuszcza się w 20 ml wody, roztwór w razie potrzeby sączy, dodaje 1 ml 33-proc. NaOH i 0,2 ml 0,1-proc. żółcieni tytanowej i pozostawia na 5 min. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $4 \cdot 10^{-5}$ g Mg^{2+}.

Wapniowy wodorek

CaH_2

Calcium hydrogenatum — Водородистый кальций, гидрид кальция — Calcium hydride — Calciumhydrid

C. cz. 42,10

Własności

Bezbarwne, błyszczące, rombowe kryształy o gęstości 1,90 (wg danych rentgenowskich) i tt. ok. 816 °C. Z wodą reagują gwałtownie wydzielając H_2.

Otrzymywanie [1]

Wapń, dwukrotnie przedestylowany w próżni, oczyszcza się w atmosferze Ar od powierzchniowej warstewki tlenków i w łódeczce z czystego żelaza elektrolitycznego wprowadza (bez dostępu powietrza) do rury kwarcowej. Rurę tę osłania od wewnątrz cienka wkładka z żelaza elektrolitycznego. Do rury dołączony jest manometr.

[1] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 822.

Przez rurę przepuszcza się starannie oczyszczony i osuszony H_2. Reakcja zaczyna się w temp. 400—500 °C. Temp. podwyższa się później do 1000 °C. Gdy ustanie absorpcja H_2, powoli chłodzi się.

Preparat przechowuje się bez dostępu powietrza i wilgoci. Zawiera on nieco nieprzereagowanego Ca. Stosując aparaturę [1] z mechanicznym urządzeniem do stałego kruszenia powstającego CaH_2 można otrzymać preparat z zawartością do 99,9% CaH_2.

Badanie czystości

Na próbkę CaH_2, pobraną bez dostępu powietrza i wilgoci, działa się w próżni wodą nie zawierającą powietrza i mierzy objętość wydzielonego H_2 (oczywiście po osuszeniu). Z 1 mola CaH_2 otrzymuje się 2 mole H_2.

Wapniowy wodorotlenek

$Ca(OH)_2$

(Wapno gaszone)

Calcium hydroxydatum — Гидрат окиси кальция, гидроокись кальция, гашёная известь — Calcium hydroxide, slaked lime — Calciumhydroxyd, gelöschter Kalk

C. cz. 74,09

Własności

Biały, proszek lub kryształy (heksagonalne) o gęstości 2,25. Prażony (w temp. 590 °C) rozkłada się: w temp. ok. 390 °C prężność pary wodnej wynosi 10 mm Hg. Na powietrzu wiąże CO_2 tworząc $CaCO_3$. Mocna zasada, lecz w wodzie słabo rozp. W 100 g wody rozpuszcza się 0,172 g $Ca(OH)_2$ albo 0,130 g CaO w temp. 0 °C, a 2,5 razy mniej w temp. 100 °C. Zawiesina $Ca(OH)_2$ w wodzie nosi nazwę *mleka wapiennego* [2], a klarowny roztwór $Ca(OH)_2$ — *wody wapiennej*.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT (1961)		GOST 9262-59		B. D. H.	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	extra pure	
Zawartość $Ca(OH)_2$ min., %	98,0	95,0	97,0	95,0	98	93
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nierozp. w HCl lub CH_3COOH	0,01	0,025	0,008	0,02		0,10
2) substancje strącalne NH_4OH	0,1	0,5				0,50
3) węglan wapniowy	1,5	3,0	1,5	3,0		
4) chlorki (Cl)	0,003	0,01	0,005	0,01	0,003	
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,01	0,02	0,01	0,30
6) azot całkowity (N)	0,005	0,01	0,05	0,1		
7) metale ciężkie (Pb)	0,001	0,003				0,003
8) żelazo (Fe)	0,001	0,010	0,01	0,02	0,001	0,02
9) arsen (As)	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$			$5 \cdot 10^{-5}$	
10) Mg i metale alkaliczne (siarczany)	0,75	2,0				0,75

[1] W. D. Treadwell i J. Sicher: *Helv. Chim. Acta* **36**, 1938 (1953).
[2] Gęstość p. Poradnik, str. 136.

Otrzymywanie

1) W dużym tyglu porcelanowym do połowy przykrytym umieszcza się [1] 10 g CaO (cz. d. a.) i z biurety dodaje się 7 ml wody, początkowo po kropli, a gdy ustanie burzliwa reakcja, prędzej (łącznie w ciągu 15 minut). Tygiel z $Ca(OH)_2$ trzyma się przez godzinę w suszarce w temp. 105 °C obok parownicy zawierającej stały NaOH, po czym chłodzi w eksykatorze, przenosi do słoja i korek zalewa parafiną. Otrzymuje się 13,2 g preparatu cz. d. a.

2) 46 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.) rozpuszcza się [2] w 500 ml wygotowanej wody, chłodzi do temp. 0 °C, małymi porcjami, wstrząsając, dodaje 500 ml 1 n KOH (cz. d. a.; wolny od CO_2), kilka razy dekantuje bez dostępu CO_2 z powietrza używając łącznie 12 l wody, sączy i osad przemywa. Osad zostawia się na 20 godz w próżni nad H_2SO_4 (1,355) i uzyskuje preparat odpowiadający wzorowi.

3) Krystaliczny $Ca(OH)_2$. Do naczynia z przykrywką wstawia się dwie zlewki poj. 50 ml. Jedna z nich zawiera roztwór 30 g przekrystalizowanego $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ w 50 ml wody, druga 12 g NaOH w 50 ml wody z dodatkiem małej ilości $Ba(OH)_2$ w celu strącenia węglanów. Naczynie napełnia się następnie wodą tak, aby sięgała o 2 cm ponad brzegi zlewek. Po upływie 4 tygodni zbiera się kryształy długości 1 cm, szybko przemywa na sączku szklanym wodą, rozc. HCl, znowu wodą, alkoholem i eterem i krótko suszy w temp. 110 °C.

4) Woda wapienna [1]. 1 cz. CaO oblewa się 4 cz. wody i gdy grudy CaO rozsypią się, miesza proszek z wodą na jednorodną masę. Po pewnym czasie zlewa się możliwie dokładnie przezroczystą ciecz znad osadu, który miesza się następnie z 50 cz. wody. Otrzymaną zawiesinę przelewa się do słoja, słój zamyka i gdy ciecz będzie klarowna, przelewa ją znad osadu do butelki.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość $Ca(OH)_2$. 2 g preparatu umieszcza się w kolbie miarowej poj. 500 ml, dodaje 10 ml obojętnego alkoholu, łagodnie wstrząsa, a następnie dodaje 350 ml 10-proc. sacharozy, uprzednio zobojętnionej 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny. Kolbę zamyka się, wstrząsa silnie przez 5 min, a potem często w ciągu 4 godz. Rozcieńcza się wodą wolną od CO_2 do 500 ml, miesza, sączy i 200 ml przesączu miareczkuje 1 n HCl używając fenoloftaleiny jako wskaźnika. 1 ml 1 n HCl = = 0,03705 g $Ca(OH)_2$.

2. Substancje nierozp. w HCl. Do 2 g preparatu dodaje się 50 ml wody, a następnie małymi porcjami 10 ml HCl. Roztwór gotuje się przez 5 min, sączy (jeśli zawiera osad), osad przemywa gorącą wodą (przesącz zachowuje się), suszy i praży. Wyprażonego osadu może być najwyżej 2,0 mg.

3. Substancje strącalne amoniakiem. Do przesączu z poprzedniego oznaczania dodaje się 2 krople roztworu oranżu metylowego, ogrzewa do wrzenia i dodaje amoniaku do zmiany barwy na żółtą. Sączy się na gorąco, osad przemywa gorącą wodą, suszy i praży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

4. Związki siarki. Miesza się 2 g preparatu z 100 ml wody, dodaje 5 ml nasyconej wody bromowej i ogrzewa przez 5 min. Dodaje się 6 ml HCl, gotuje w celu usunięcia Br_2, sączy i osad przemywa wodą. Przesącz ogrzewa się do wrzenia, dodaje 5 ml 12-proc. $BaCl_2$ i ogrzewa na łaźni wodnej przez 2 godz. Sączy się, osad dobrze przemywa gorącą wodą i praży. Osadu $BaSO_4$ może być najwyżej 15,0 mg.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 218.
[2] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 826.

5. Metale ciężkie. 2,5 g preparatu miesza się z 40 ml wody, *ostrożnie* dodaje 10 ml HCl, potem 3 ml HNO_3 i odparowuje do sucha. Dalej postępuje się jak przy badaniu CaO (str. 878) z tym, że do roztworu A dodaje się 0,03 mg Pb^{2+} (a nie 0,02 mg).

6. Żelazo. Z 2 ml roztworu S (str. 878) postępuje się tak samo, jak z 5 ml roztworu CaO, z tym, że do roztworu kontrolnego bierze się 0,02 mg Fe^{3+} (a nie 0,015 mg).

7. Magnez i metale alkaliczne. Miesza się 1,0 g preparatu z 30 ml wody, powoli dodaje 5 ml HCl i gotuje przez kilka minut. Rozcieńcza się do ok. 75 ml i dodaje 50 ml 5-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$. Dodaje się 2 krople czerwieni metylowej i zobojętnia amoniakiem. Chłodzi się, rozcieńcza do 150 ml i pozostawia na 4 godz lub przez noc. Sączy się i do 75 ml przesączu dodaje 0,5 ml H_2SO_4, odparowuje i praży. Masa wyprażonego osadu nie może przekraczać 11 mg.

Wapno chlorowane

$CaOCl_2$ (wzór umowny)

(Chlorek bielący)

Calcaria chlorata — Хлорная известь, белильная избесть — Bleaching powder, chlorinated lime — Chlorkalk, Bleichkalk

Własności

Biały lub szarobiały proszek o zapachu Cl_2, w większej części rozp. w wodzie lub alkoholu. Ogrzewany rozkłada się z wydzieleniem Cl_2 i O_2. Kwasy, a nawet CO_2 wydzielają z niego Cl_2, tzw. aktywny chlor. Soli przypisuje się wzór CaCl(OCl), lecz jest to mieszanina, której składnikami są $Ca(OCl)_2$, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ oraz H_2O.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-/C-84056				GOST W-1692-46	
	I	II	III	IV	Riadowaja	Tiermo-ustojczywaja
Chlor aktywny min., %	35	32	30	28	32—36	28—32
Różnica między zawartością Cl ogólnego i aktywnego, %	3	3	3	3	najwyżej 2	
Wilgoć, %	10	10	10	10	najwyżej 10	
$Ca(OH)_2$, %					nie norm.	⩽24

Otrzymywanie

1) Do 100 g czystego $Ca(OH)_2$ dodaje się[1] 3,5 ml wody, dobrze miesza i przenosi do poziomo ułożonej, szerokiej rurki szklanej, tak aby była napełniona tylko do połowy przekroju. Rurkę ustawia się pod wyciągiem i chłodząc wodą przepuszcza przez nią Cl_2. Gdy masa (ciężar) rurki już nie zmienia się, przerywa się przepuszczanie Cl_2, a otrzymany preparat zawierający 32—36% aktywnego chloru umieszcza się w słoju i szczelnie zamyka.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 155.

2) W celu otrzymania preparatu bardziej zbliżonego składem do $Ca(OCl)_2$ wychodzi się z HClO. Potrzeba ok. 65 ml ok. 3 m HClO, który otrzymuje się [1] wg metody 2 (str. 541).

9,5 $Ca(OH)_2$ (cz. d. a.) umieszcza się w zlewce i dodaje 23 ml wody. Zlewkę ustawia się pod wyciągiem i zaopatruje w mechaniczne mieszadło. Po uruchomieniu mieszadła dodaje się 23 g drobno tłuczonego lodu i z rozdzielacza wlewa świeżo przyrządzony 3 m HClO porcjami po 5—10 ml. Gdy stopi się lód, dodaje się nową porcję. Po wlaniu całej ilości kwasu, usuwa się resztki lodu porcelanową łyżeczką. Roztwór sączy się przez szklany sączek o średniej gęstości i osad przemywa 5 ml wody. Klarowny przesącz wraz z wodą z przemywania przelewa się do eksykatora próżniowego o poj. co najmniej 1 l i odparowuje [2]) w próżni i w ciemności, w temp. pokojowej. Po 6 dniach otwiera się eksykator i usuwa sól. Otrzymuje się 13 g prawie białej soli o zawartości 90 do 94% $Ca(OCl)_2$. Reszta to $CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ i H_2O. Preparat jest bardziej trwały niż Cl_2O czy HClO. Przechowuje się go w zamkniętym słoju w lodówce.

Badanie czystości wapna chlorowanego (wg E. Mercka)

Chlor aktywny. 5 g sproszkowanego preparatu rozciera się z wodą na rzadką papkę, którą zmywa się wodą do kolby miarowej poj. 0,5 l, rozcieńcza wodą do kreski i dobrze miesza. Do 50 ml cieczy dodaje się roztwór 1 g KJ w 20 ml wody i 5 ml HCl (1,125). Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Powinno się zużyć co najmniej 35,2 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}0035453$ g Cl_2.

Wapno sodowane

Natrium hydricum cum calce — Натронная известь — Soda lime — Natronkalk

Własności

Biała lub szarobiała porowata masa (granulki), złożona z NaOH i $Ca(OH)_2$, chciwie pochłaniająca wilgoć i CO_2.

Wymagania techniczne

	PN-55/C-80074	GOST 4455-48
Zdolność pochłaniania CO_2 min., % (wag).	25	20
Całkowity azot (N) maks, %	0,002	0,002
Wielkość ziarna, mm,		7—10 lub 2—3 (do mikroanalizy

[1]) Do tego celu wystarczy 450 ml CCl_4, zawierającego 22,5 g Cl_2, (albo 50 g Cl_2 na litr) oraz 76 g żółtego HgO.

[2]) W celu zabezpieczenia pompy olejowej przed H_2O umieszcza się przed nią naczynie kondensacyjne lub szeroką rurkę z $CaCl_2$. Przed Cl_2 i Cl_2O wystarczająco chroni wapno sodowane.

Otrzymywanie [1]

1) Do dużej parownicy porcelanowej wlewa się roztwór 135 g NaOH w 600 ml wody, wsypuje 1 kg świeżo wyprażonego CaO i wlewa roztwór 65 g NaOH w 300 ml wody. Do tej pracy należy używać okularów ochronnych. Po ugaszeniu CaO otrzymuje się jednolitą masę, którą kruszy się na grudki i odsiewa pył.

2) W celu otrzymania wapna sodowanego do mikrochemicznej analizy praży się 130 g $CaCO_3$ (cz. d. a.) przez 3 godz w temp. 900 °C w pochyło ustawionym piecu rurowym. Otrzymuje się ok. 70 g CaO. Można użyć gotowego CaO, jeśli zawiera on najwyżej 5% CO_2, 6,5% MgO i 6% R_2O_3 i dobrze gasi się. Uprzednio przyrządza się roztwór 20 g NaOH (cz.) w 70 ml wody. Roztwór odstawia się, zlewa przezroczystą ciecz znad osadu i rozcieńcza do gęstości 1,13 (potrzeba ok. 75 ml wody).

70 g CaO umieszcza się na blasze żelaznej z zagiętymi brzegami i dodaje 65 ml roztworu NaOH (1,13), mieszając energicznie łopatką. Po ukończonej reakcji (5—10 min) masę podsusza się przez 8—10 min w temp. 200—250 °C, kruszy, odsiewa ziarna o średnicy większej niż 3 mm oraz pył (*pod wyciągiem!*), przenosi do słoja i korek zalewa parafiną.

Jeśli użyje się do reakcji tylko 50 ml roztworu NaOH, otrzymuje się od razu suchy produkt, nie wymagający podsuszania. Uzyskuje się 100 g preparatu.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Azot ogólny. Do roztworu 50 g preparatu w 200 ml HCl (1,125) dodaje się 1 g stopu Devardy i często poruszając naczyniem pozostawia na 1 godz. Dodaje się 100 ml NaOH (1,3) wolnego od N i oddestylowuje się ok. 100 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 2 ml 0,1 n HCl i 10 ml wody. Destylat po dodaniu oranżu metylowego miareczkuje się 0,1 n KOH. Nie powinno się zużyć więcej niż 0,4 ml 0,1 n HCl (po uwzględnieniu wyniku ślepej próby).

2. Zdolność absorbowania CO_2. 20 g preparatu umieszcza się w jednym ramieniu U-rurki, a drugie ramię napełnia się $CaCl_2$. Po zważeniu przepuszcza się suchy CO_2 dopóty, dopóki preparat się nie nasyci, i po wyrównaniu temperatury waży rurkę ponownie. Przyrost masy powinien wynosić min. 5 g.

Wapń

Ca

Calcium — Кальций — Calcium — Calcium

C. at. 40,08

Własności

Srebrzystobiały metal o strukturze regularnej, przechodzącej w temp. 464 °C w odmianę heksagonalną. Gęstość 1,55, tt. 850 °C, tw. 1439 °C. Twardszy od Na, lecz bardziej miękki niż Mg czy Al. Silny reduktor. Im czystszy,

[1] Kariakin i Angiełow, str. 155.

tym wolniej utlenia się na powierzchni. Ogrzany pali się ciemnoczerwonym płomieniem. Z wodą reaguje powoli, lepiej po ogrzaniu. Z rozc. kwasami reaguje burzliwie.

Wymagania techniczne wg E. Mercka dla preparatu „LAB"

Zawartość Ca min., %	98,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %:	
1) Chlorki (Cl)	0,05
2) Substancje nierozp. w 25-proc. HCl	0,05
3) Żelazo (Fe)	0,1

Otrzymywanie [1]

Z metod otrzymywania Ca najczęściej w technice stosuje się elektrolizę. Metodę tę rzadko stosuje się w laboratorium. Zwykle poprzestaje się na oczyszczaniu produktu handlowego. Oczyszcza się go przez destylację. W tym celu 40 g surowego Ca umieszcza się w tyglu o kształcie jednostronnie zatopionej rury ze stali V_2A, żelaza elektrolitycznego lub żelaza ubogiego w C. Wapń przykrywa się cienką warstwą waty stalowej, żeby zatrzymywać pył tlenku i azotku wapniowego. Watę tę należy uprzednio odtłuścić i podobnie jak tygiel zredukować w strumieniu wilgotnego H_2.

Tygiel wstawia się do kwarcowej lub porcelanowej rury, nachylonej pod kątem 30° do poziomu, z jednej strony zatopionej, a z drugiej posiadającej szlif. Na rurze przed szlifem umieszcza się spiralną chłodnicę z rurki ołowianej. Na dnie rury umieszcza się kawałek porcelany, żeby oddzielić tygiel od dna rury. Na szlif nasadza się kołpak, przez który przechodzi palcowata chłodnica ze stali, Ni lub Cu, sięgająca do wnętrza tygla. Rura posiada jeszcze odnogę do połączenia z dobrą pompą dyfuzyjną, przed którą umieszcza się naczynko kondensacyjne chłodzone ciekłym powietrzem.

Początkowo w temp. 700 °C destylują się metale alkaliczne, głównie Na. Po częściowym ochłodzeniu napełnia się aparaturę argonem (lub CO_2, lecz w tym przypadku trzeba rurę zupełnie ochłodzić) i wymienia się kołpak z chłodnicą palcowatą na nowy. Po otwarciu aparatury metal alkaliczny zwykle zapala się.

Główną destylację prowadzi się w wysokiej próżni (ok. 10^{-3} mm Hg) i w możliwie niskiej temp., aby otrzymać jak najczystszy metal. Przerywa się ją, zanim cały Ca przedestyluje. Postać metalu zależy od szybkości destylacji i od temp. chłodnicy. Im silniej się chłodzi, tym drobniejszy osadza się metal. Przy chłodzeniu powietrzem otrzymuje się kryształki w postaci romboedrów.

Po napełnieniu zupełnie oziębionej aparatury argonem lub CO_2 i otwarciu jej usuwa się Ca z chłodnicy łopatką lub w razie potrzeby odpowiednimi kleszczami. Dokonuje się tego w naczyniu napełnionym CO_2 lub pod toluenem.

Zaleca się powtórzyć destylację kilka razy. Otrzymuje się wtedy Ca o czystości 99,7 do 99,9%, zawierający kilka setnych procent O, N, Cl, Fe, Si i Mg.

[1] P. Ehrlich, p. Brauer, t. I, str. 815.

Węgiel

C

Carboneum — Углерод — Carbon — Kohlenstoff

C. at. 12,011

Istnieją 2 krystaliczne odmiany węgla: diament i grafit oraz odmiana bezpostaciowa, będąca właściwe mikrokrystaliczną odmianą grafitu. Odróżnia się szereg postaci węgla bezpostaciowego, m. in. węgiel roślinny: drzewny lub z cukru, i węgiel zwierzęcy: z kości lub krwi zwierzęcej.

I. Węgiel drzewny

Carbo ligni — Древесный уголь — Wood charcoal — Holzkohle

Własności

Węgiel drzewny dobrego gatunku ma błyszczący, czarny przełom, dźwięczy przy uderzaniu o twardy przedmiot i spala się bez dymu i płomienia. Zawiera [1] 5—7% H_2O, 1,3—2% popiołu, 87,5—91% C, 1,3—2,5% H i 4,5—6,5% O.

Otrzymywanie [1]

W celu otrzymania sproszkowanego węgla drzewnego napełnia się piecyk węglowy dużymi kawałkami (wielkości pięści) węgla drzewnego, rozpala, a gdy węgiel rozżarzy się, przykrywa się piecyk żelazną przykrywką. Jeśli nie wydziela się ani dym, ani para, zamyka się dopływ powietrza albo węgiel wysypuje na zimną płytę żelazną lub wsypuje do jakiegoś garnka i szczelnie przykrywa. Gdy węgiel zgaśnie, usuwa się popiół z jego powierzchni za pomocą dmuchawki i jeszcze ciepły kruszy w moździerzu na proszek. Przez przesiewanie można z niego wydzielić najdrobniejszy proszek. Otrzymany proszek przechowuje się w szczelnie zamkniętych słojach. Wszystkie czynności ze zgaszonym węglem należy wykonać możliwie szybko ze względu na zdolność węgla do adsorbowania gazów i wilgoci.

II. Węgiel zwierzęcy (z krwi)

Carbo animalis — Кровяной (животный) уголь — Animal charcoal — Tierkohle (Blutkohle)

Własności

Lekki, czarny proszek. Im lżejszy, tym większa jest jego zdolność adsorpcyjna.

[1] Vanino, t. I, str. 268.

Otrzymywanie [1]

Mieszaninę 8 cz. krwi i 1 cz. K_2CO_3 odparowuje się, praży bez dostępu powietrza, proszkuje skoksowaną masę i ługuje najpierw wodą, potem rozc. HCl i w końcu gorącą wodą, aż odczyn wody z przemywania będzie obojętny. Wydajność 10% w stosunku do ilości użytej krwi.

III. Oczyszczanie węgla [2] bezpostaciowego lub grafitu

a) Usuwanie popiołu. Węgiel gotuje się z rozc. HNO_3 lub HCl, praży w temp. 900—1000 °C w strumieniu Cl_2, wytrawia HF i przez szereg godzin praży w temp. 2000—3000 °C w próżni [3] albo w atmosferze CO lub gazów szlachetnych. W czasie tej ostatniej czynności następuje jednak pewna zmiana struktury węgla na skutek zgrafitowania.

b) Usuwanie związków węgla. Węgiel przez szereg godzin praży się w temp. 900—1000 °C w próżni lub w atmosferze H_2, N_2, gazu szlachetnego.

c) Usuwanie powierzchniowych związków tlenowych. Związki te w temp. 1000 °C rozkładają się całkowicie.

d) Usuwanie zaadsorbowanych gazów i par. Przez wiele godzin ogrzewa się węgiel w wysokiej próżni do temp. 300 °C.

Badanie czystości węgla aktywowanego (wg E. Mercka)

1. Substancje rozp. w kwasach. 5 g preparatu gotuje się przez 5 min z 45 ml 25-proc. HCl i 110 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 200 ml i sączy. 150 ml przesączu odparowuje się do sucha i osad suszy w temp. 105 °C do stałego ciężaru. Osadu powinno pozostać mniej niż 50 mg.

2. Substancje rozpuszczalne w NaOH. 0,25 g preparatu zagotowuje się z 5 ml 15-proc. NaOH i 5 ml wody. Gdy węgiel opadnie (w razie potrzeby odwirowuje się), ciecz nad osadem powinna być bezbarwna.

3. Substancje rozpuszczalne w alkoholu. 2 g preparatu gotuje się przez ok. 5 min z 40 ml 90-proc. alkoholu (chłodnica zwrotna), sączy i 20 ml przesączu odparowuje. Osadu po wysuszeniu w temp. 105 °C powinno być najwyżej 2 mg.

4. Pozostałość po prażeniu. 0,5 g preparatu i 0,5 ml H_2SO_4 (1,84) ogrzewa się na łaźni piaskowej, a następnie praży do stałego ciężaru. Pozostałości powinno być mniej niż 10 mg.

5. Substancje rozpuszczalne w H_2O. 4 g preparatu gotuje się przez 5 min z 80 ml wody (chłodnica zwrotna) i sączy. Przesącz powinien być bezbarwny i obojętny wobec lakmusu. Jako *roztwór* R służy do prób 6—8. 20 ml roztworu R odparowuje się i osad suszy w temp. 105 °C. Może go być najwyżej 5 mg.

6. Chlorki. 20 ml roztworu R może najwyżej opalizować po dodaniu 0,5 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

---

[1] Vanino, t. I, str. 269.

[2] U. Hofmann, p. Brauer, t. I, str. 559.

[3] Resztki popiołu oddestyłowują w tych warunkach.

7. Siarczany. Do 10 ml roztworu R (p. próba 5) dodaje się 0,2 ml 25-proc. HCl i 2 ml 5-proc. $BaCl_2$. Może pojawić się najwyżej słabe zmętnienie.

8. Azotany. 2 ml roztworu R (p. próba 5) miesza się z 2 ml H_2SO_4 (1,84) i po oziębieniu dodaje ostrożnie roztworu dwufenyloaminy (str. 64). W miejscu zetknięcia się obu warstw cieczy nie może być niebieskiego zabarwienia.

9. Siarczki. 1 g preparatu ogrzewa się z 40 ml wody i 10 ml 25-proc. HCl. Wilgotny papierek z $Pb(CH_3COO)_2$ nie powinien brunatnieć pod działaniem uchodzących par.

10. Cyjanki. 5 g preparatu zalewa się roztworem 2 g kw. winowego w 50 ml wody i ok. 30 ml cieczy oddestylowuje do odbieralnika zawierającego 0,5 ml 1 n KOH i 10 ml wody. Do destylatu dodaje się 3 ml 2-proc. $FeSO_4$, ogrzewa małym płomieniem do początku wrzenia, dodaje 4 krople 5-proc. $FeCl_3$ i 2 ml 25-proc. HCl. Nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

11. Miedź, żelazo i wapń. 1 g preparatu gotuje się przez ok. 5 min z 40 ml wody i 10 ml 25-proc. HCl i sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się 5 ml 10-proc. NH_4OH. Nie powinno być niebieskiego zabarwienia, a kłaczki mogą być tylko nieliczne. Po dodaniu 4-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$ zmętnienie nie powinno pojawić się od razu.

12. Wilgoć. 2 g preparatu suszy się w temp. 120 °C do stałego ciężaru. Nie powinno ubyć więcej niż 0,24 g.

13. Zdolność adsorpcyjna. 0,1 g wysuszonego w temp. 120 °C węgla wytrząsa się z 25 ml 0,15-proc. błękitu metylenowego. Po odbarwieniu dodaje się dalsze 5 ml porcje błękitu (i wstrząsa) tak długo, aż roztwór pozostanie niebieski. W ciągu 5 min powinno się odbarwić co najmniej 40 ml błękitu metylenowego. Dla pewniejszego określenia granicy adsorpcji zaleca się wykonywać równocześnie kilka oznaczeń z różnymi ilościami błękitu, np. 5 oznaczeń z 35, 38, 40, 42 i 45 ml błękitu metylenowego. Odbarwienie najlepiej poznać po szybkim znikaniu bezbarwnej piany, podczas gdy w nieodbarwionych próbkach piana jest niebieska i dłużej się utrzymuje. Jeśli po 5 min wytrząsania doda się odrobinę saponiny, piana utrzymuje się przez dłuższy czas.

Węgla czterochlorek

CCl_4

Carboneum tetrachloratum — Четырёххлористый углерод, метахлорметан — Carbon tetrachloride (tetrachloromethane, perchloromethane) — Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachlorkohlenstoff

C. cz. 153,82

Własności

Bezbarwna, niepalna ciecz o gęstości 1,595 (20 °C), tt. —23,0 °C, tw. 76,7 °C, $n_D^{20} = 1{,}4607$. W wodzie prawie nierozp. (0,08 g w 100 g wody), rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzenie, CS_2, $CHCl_3$ i innych rozpuszczalnikach org. Ogrzewany w obecności H_2O częściowo rozkłada się na $COCl_2$ i HCl i z tej przyczyny wilgotny CCl_4 działa na metale. Jest stosowany do gaszenia ognia. *Nie wolno go jednak używać do gaszenia sodu, gdyż eksploduje.*

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-59/MPCh/N-851		GOST 5827-51		B. D. H	Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Temperatura wrzenia[1]), °C	76—77,0	76—78	76—77,5	75,5—77,5	76,0—77,0	
d^{20}	1,593—1,596	1,591—1,597	jak w ZN		1,592—1,595	
n_D^{20}					1,4600—1,4610	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:						
1) substancje nielotne	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0015	0,001
2) wolny kwas (HCl)	0,0002	0,002	wg przep.[2])		brak reakcji	0,0002
3) chlorki (Cl) zjonizowane	0,0001	0,0005	0,0002	0,0005	0,000015	0,0001
4) CS_2	0,0002	0,001	0,0002	0,001	0,0005	0,0005
5) aldehydy (CH_3CHO)	0,0001	0,0006	brak	0,0006		0,00009
6) wolny chlor (Cl_2)	wg przep.[3])		wg przep.[3])		brak reakcji	0,00009
7) substancje org. obce	wg przep.[4])		wg przep.[4])			wg przep.
8) substancje zużywające jod (HCHO)	0,0002	0,0002	wg przep.[5])			0,003
9) substancje zużywające tlen (O)					0,0025	
10) zanieczyszczenia metaliczne					brak reakcji	
11) fosgen						0,00002
12) wilgoć					0,02	
13) przydatność do oznaczeń z ditizonem					wg przep.	wg przep

Otrzymywanie[6])

1) Suchy Cl_2 przepuszcza się przez łagodnie wrzący $CHCl_3$ w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, aż ustanie wydzielanie się HCl. Reakcję należy przeprowadzać na świetle słonecznym lub w obecności katalizatorów ($SbCl_3$ lub JCl). Oczyszcza się jak w metodzie 3.

2) Suchy Cl_2 przepuszcza się w temp. pokojowej przez CS_2, w którym rozpuszczono nieco J_2 (katalizator), aż ustanie pochłanianie Cl_2 zgodnie z reakcją

$$CS_2 + 3\,Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Mieszaninę destyluje się zbierając frakcję wrzącą w granicach 75—80 °C. Oczyszcza się jak w metodzie 3.

[1]) W podanym zakresie temp. wrzenia destyluje co najmniej 95% obj. CCl_4.

[2]) 20 g CCl_4 wytrząsa się z 20 ml wody w ciągu 3—5 min, po rozwarstwieniu oddziela warstwę wodną i sączy przez sączek przemyty gorącą wodą. Do połowy przesączu dodaje się 1 kroplę 1-proc. fenoloftaleiny. Zabarwienie roztworu powinno się utrzymać przez 1 min.

[3]) 10 ml CCl_4 wytrząsa się przez 2 min z 10 ml wody zawierającej 0,1 ml 10-proc. KJ (cz. d. a.). Dolna warstwa nie powinna się zabarwić na kolor fioletowy.

[4]) 20 ml CCl_4 wytrząsa się przez 5 min z 5 ml H_2SO_4 (1,84; cz. d. a.) w cylindrze, który uprzednio przepłukano tym samym H_2SO_4. Kwas siarkowy powinien pozostać bezbarwny lub najwyżej o bladożółtym odcieniu.

[5]) Do 25 ml preparatu dodaje się 1 kroplę 0,1 n J_2 i dobrze wstrząsa. Fioletowe zabarwienie powinno się utrzymać przez 30 min.

[6]) Kariakin i Angiełow, str. 531.

3) Oczyszczanie techn. CCl_4 lub otrzymanego w metodach 1 lub 2. Do 500 ml CCl_4 dodaje się 60 g NaOH rozpuszczonego w 500 ml alkoholu, wstrząsa kilka razy i pozostawia na noc. Butelkę wstawia się do zlewu i przepuszcza rurką strumień wody do chwili, gdy wypływająca woda będzie mieć obojętny odczyn i po dodaniu 10-proc. roztworu $CuSO_4$ i 30-proc. CH_3COOH nie będzie już dawać żółtego osadu ksantogenianu. Oddziela się warstwę CCl_4, dodaje 100 ml 3-proc. $KMnO_4$, kilkakrotnie wstrząsa i oddziela warstwę dolną.

W końcu suszy się za pomocą $CaCl_2$ i destyluje ogrzewając na łaźni wodnej i stosując dobry deflegmator. Pierwszą frakcję, wrzącą w temp. do 76 °C, odrzuca się (45—60 ml), a zbiera się frakcję wrzącą w granicach 76,7—77,2 °C. Uzyskuje się 250—260 g (czyli 50%) preparatu cz. d. a.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

Roztwór. CCl_4 powinien mieszać się z bezw. alkoholem tworząc roztwór klarowny i bezbarwny.

2. Substancje nielotne. 42 ml CCl_4 odparowuje się do sucha na łaźni wodnej. Może pozostać najwyżej 1 mg osadu.

3. Wolny kwas. Do 50 ml wody wolnej od CO_2 dodaje się 4 krople 0,04-proc. oranżu metylowego i 0,02 n NaOH lub 0,02 n HCl, aż osiągnie się pomarańczowe zabarwienie. Do dwu cylindrów poj. 50 ml ze szlifowanym korkiem dodaje się po 25 ml tej wody. Do jednego cylindra dodaje się 25 ml CCl_4, wstrząsa i odstawia do rozwarstwienia się cieczy. Warstwa wodna nie powinna się różnić barwą od wody w drugim cylindrze.

4. Chlorki zjonizowane. 10 ml CCl_4 wytrząsa się przez 1 min z 10 ml wody, oddziela warstwę wodną i dodaje do niej 1 ml 0,25 m $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

5. Substancje utleniające się. 10 ml CCl_4 wytrząsa się przez 10 min z 10 ml stęż. H_2SO_4 i 10 ml 0,1 n $KMnO_4$, rozcieńcza się 50 ml wody, chłodzi, dodaje 1 ml 1 m KJ i wydzielony jod miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Nie powinno się zużyć mniej niż 9,5 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$.

6. Dwusiarczek węgla. 10 ml CCl_4 gotuje się z bezw. alkoholem i 3 ml ołowinu potasowego [1] przez 15 min w kolbie z chłodnicą zwrotną i pozostawia na 5 min. Warstwa wodna nie powinna ściemnieć.

7. Wolny chlor. 10 ml CCl_4 wytrząsa się przez minutę z 2 ml ok. 0,25 m CdJ_2 i 3 ml roztworu skrobi. Nie powinno się pojawić niebieskie zabarwienie.

8. Zanieczyszczenia metaliczne. Do 100 ml CCl_4 dodaje się 1 ml 0,1-proc. roztworu ditizonu w CCl_4. Zabarwienie roztworu powinno być zielone bez odcienia niebieskawego lub różowego.

9. Przydatność do oznaczeń z ditizonem. Do 50 ml CCl_4 dodaje się 1 ml 0,1-proc. roztworu ditizonu w CCl_4. 25 ml tego roztworu (R) wytrząsa się z 2,5 ml roztworu wzorcowego Cd, zawierającego w 1 ml 0,01 mg Cd^{2+}, z 40 ml wody i 10 ml 5 n NaOH i odstawia na bok. Po 10 min barwa warstwy org. powinna być nie zmieniona w porównaniu z drugą próbą, świeżo przyrządzoną w ten sam sposób z następną, 25 ml porcją roztworu (R) ditizonu.

10. Woda. 12,5 ml CCl_4 miareczkuje się metodą Karola Fischera używając 20 ml metanolu jako rozpuszczalnika i wprowadzając poprawkę na zawartość wody w metanolu. Objętość użytego odczynnika Fischera powinna być równoważna najwyżej 4 mg wody.

[1] 1,7 g octanu ołowiawego, 3,4 g cytrynianu potasowego i 50 g KOH uzupełnia się wodą do 100 ml.

Węgla dwusiarczek

CS_2

Carboneum sulfuratum, alcohol sulfuris — Сернистый углерод, сероуглерод — Carbon disulphide (disulfide) — Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid

C. cz. 76,139

Własności

Bezbarwna, ruchliwa, silnie załamująca światło ciecz o przyjemnym zapachu i gęstości 1,293 (0 °C), 1,263 (20 °C) i $n_D^{18} = 1{,}6295$.

Temp. krzepnięcia —111,6 °C, tt. —108,6 °C, tw. 46,25 °C, temp. kryt. 273,05 °C. Pod ciśnieniem 20 mm Hg wrze w temp. —34,3 °C.

Prężność par w temp. 0 °C wynosi 127,3 mm Hg. Pary CS_2 zmieszane z powietrzem lub O_2 bardzo *silnie wybuchają. Łatwozapalny.* Temp. zapłonu 236 °C. Pali się niebieskim płomieniem, wytwarzając CO_2 i SO_2.

Na świetle słonecznym nieco rozkłada się i wydziela zapach zgniłej rzodkwi, charakterystyczny dla handlowego CS_2.

W wodzie słabo rozp. (0,294% w temp. 20 °C), rozpuszczalność wody w CS_2 mniejsza niż 0,005%. Z wodą tworzy azeotrop wrzący w temp. 42,6 °C i zawierający 97,2% CS_2. Miesza się z bezw. alkoholem metylowym i etylowym, eterem, benzenem, $CHCl_3$, CCl_4, olejami. Rozpuszcza J_2, Br_2, S, tłuszcze, wosk, biały P, kauczuk, gutaperkę.

Wymagania techniczne

Gatunek	B. D. H. AnalaR	Merck zur Anal.
Zakres temp. wrzenia, w którym destyluje 95% cieczy, °C	46—47	
n_D^{20}	1,6273—1,6280	
d^{20}	1,262—1,265	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) kwas siarkawy (SO_2)	0,00025	0,001
2) kwasowość lub kwas siarkowy (SO_4)	0,001 (SO_2)	0,00025
3) substancje nielotne	0,003	0,001
4) siarkowodór (H_2S)	0,00015	0,0001(S)
5) woda (wg K. Fischera)		0,01

Oczyszczanie CS_2

1) Na każde 100 g techn. CS_2 dodaje [1] się 2—3 g bezw. $CuSO_4$ i wstrząsa. Gdy opadnie szczerniały proszek $CuSO_4$ i zniknie nieprzyjemny zapach, dekantuje się CS_2 i destyluje znad bezw. $CuSO_4$.

2) 300 ml CS_2 przez pół godziny [1] wstrząsa się z 5—6 ml Hg, następnie w ciągu 15 min dodaje się porcjami po 50 ml 1-proc. $KMnO_4$, aż warstwa wodna nabierze wyraźnie widocznego wiśniowego zabarwienia. CS_2 sączy się przez suchy sączek do kolby, dodaje 30 g bezw. $CaCl_2$, gotuje przez pół godziny (z chłodnicą zwrotną) na łaźni wodnej, po czym destyluje zbierając frakcję wrzącą w granicach 46—48 °C.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 530.

3) 500—700 ml CS_2 wytrząsa się [1] z 6—8 ml czystej Hg oraz z porowatym, gruboziarnistym $CaCl_2$, sączy i destyluje w ciemności używając pionowej chłodnicy kulkowej (jako deflegmatora). Czynności te powtarza się, aż przestanie tworzyć się czarny HgS. Przy każdej destylacji odrzuca się przedgon (15—20%) (zawierający wodę) oraz wyżej wrzące partie (10—15%), od momentu, gdy CS_2 w kolbie destylacyjnej zabarwi się na żółto. Dołącza się je do nieoczyszczonego CS_2 i w ten sam sposób oczyszcza.

Ponieważ CS_2 nawet w nieobecności powietrza i światła po dłuższym czasie rozkłada się, zaleca się czysty CS_2 zawsze świeżo przyrządzać.

Badanie czystości [2]

1. Substancje nielotne. 78,7 ml CS_2 odparowuje się. Nie powinno pozostać więcej niż 1 mg osadu [3].

2. H_2S lub obce org. związki S. 11,8 ml CS_2 wytrząsa się z 10 ml wody, 0,1 ml lod. CH_3COOH i 0,3 ml alkalicznego roztworu $Pb(CH_3COO)_2$ (str. 4). Zabarwienie warstwy wodnej powinno być słabsze niż w próbie wykonanej z 10 ml wody zawierającej $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g S^{2-} po dodaniu 0,1 ml lod. CH_3COOH, 0,3 ml alkalicznego roztworu $Pb(CH_3COO)_2$ i 12 ml CCl_4.

3. Kwas siarkawy. 23,6 ml CS_2 przez 10 min wytrząsa się z 30 ml wody i pozostawia do roztwarstwienia się cieczy. 5 ml wodnego wyciągu (reszta do próby 4) rozcieńcza się do 10 ml i dodaje 0,15 ml 0,01 n J_2 i skrobię. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć.

4. Kwas siarkowy. Do 10 ml wodnego wyciągu z próby 3 dodaje się 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

5. Woda. 10 ml CS_2 chłodzi się w suchej probówce do 0 °C. Nie powinno być zmętnienia ani kropelek wody.

Węgla dwutlenek

CO_2

(Bezwodnik węglowy)

Acidum carbonicum, carboneum bioxydatum — Угольный ангидрид, двуокись углерода, углекислый газ — Carbon dioxide, carbonic anhydride — Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid

C. cz. 44,01

Własności

Bezbarwny, bez zapachu, o słabo kwaśnym smaku, niepalny gaz o gęstości 1,9768 g/l w warunkach normalnych. Temperatura kryt. 31,3 °C, tt. —56,7 °C (5 Atm), temp. sublimacji —78,48 °C. Gęstość ciekłego CO_2 wynosi 0,914 (34,4 Atm, 0 °C), stałego 1,512 (—56,6 °C).

[1] Vanino, t. I, str. 281.
[2] Wg E. Mercka. Patrz także Farmakopea Polska III, str. 135.
[3] Pod wpływem światła CS_2 żółknie i po odparowaniu pozostawia nieco osadu.

W 100 ml wody rozpuszcza się 171,3 ml CO_2 w temp. 0 °C [1]. Z wodą tworzy H_2CO_3, bardzo słaby kwas ($K_1^{25} = 4{,}31 \cdot 10^{-7}$, $K_2^{25} = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$). Rozpuszcza się w alkoholu.

Niebezpieczny dla życia, gdy stężenie w powietrzu przekracza 10%; dozwolone stężenie: do 0,1%.

Wymagania techniczne

Skroplony CO_2 sprzedaje się w butlach stalowych, które wg PN-/M-69210 są barwy czarnej i mają napis barwy żółtej: Kwas węglowy.

Gatunek	PN-62/C-84909		GOST 8050-56	
	99	98	spożywczy	techniczny
Zawartość CO_2 min., % obj.	99	98	98,5	98,00
Wilgoć maks., % wag.	0,1	0,1	0,10	0,10
Gazy niepochłaniane przez KOH, maks., % obj.	1	2		
Tlenek węgla (CO) maks., % obj.	0,1	0,1	brak	0,05
Substancje redukujące (tlenki S i N, alkohol etylowy)	brak	brak	brak	brak
HCl, H_2S, NH_3	brak	brak	brak	brak
AsH_3 i PH_3	brak	brak		
Oleje mineralne	brak	brak	brak[2])	brak[2])
Smak i zapach	brak	brak	brak	nie norm.

Oczyszczanie [3]

1) Zwykle otrzymuje się CO_2 przez działanie HCl na $CaCO_3$. W tym celu do środkowej części aparatu Kippa wsypuje się kawałki marmuru o średnicy 2—3 cm i działa na nie HCl (1 : 1). W celu uwolnienia od resztek HCl i osuszenia przepuszcza się CO_2 przez płuczkę z wodą i stęż. H_2SO_4.

W celu otrzymania CO_2 wolnego od powietrza gotuje się kawałki marmuru przez kilka godzin w wodzie i wilgotne wsypuje do aparatu Kippa. Ślady O_2 usuwa się, przepuszczając CO_2 przez rurkę do spalań, w której ogrzewa się siatkę miedzianą.

2) Bardzo czysty CO_2 otrzymuje się przez termiczny rozkład $NaHCO_3$. Sól tę umieszcza się w długiej probówce z trudno topliwego szkła, z której przed ogrzewaniem wypompowuje się powietrze. Ogrzewa się od strony zatopionej, aby powstałe CO_2 i para wodna przechodziły przez warstwę $NaHCO_3$, pochłaniającą wilgoć.

3) Można też użyć CO_2 z butli po uprzednim oczyszczeniu go. W tym cel przepuszcza się CO_2 przez dwie płuczki z 5—7-proc. $CrSO_4$ (pochłanianie O_2), przez U-rurkę napełnioną małymi kawałkami $KHCO_3$ (usuwanie par kwasów), przez U-rurkę z pumeksem nasyconym roztworem $CuSO_4$ lub przez płuczkę z 1 m $KMnO_4$ albo 1 m $K_2Cr_2O_7$ (usuwanie H_2S), przez płuczkę ze stęż. H_2SO_4 (suszenie) i w końcu przez rurkę z aktywną miedzią ogrzaną do temp. 200 °C (ślady O_2) i warstwę azbestu z CuO, ogrzaną do temp. czerwonego żaru (usuwanie CO).

---

[1]) P. także Poradnik, str. 213 i 216.
[2]) i gliceryna.
[3]) Kariakin i Angiełow, str. 78.

Jeśli potrzebny jest CO_2 szczególnie czysty, poddaje się go destylacji frakcyjnej. Aparatura, p. odsyłacz [1].

Badanie czystości technicznego CO_2

Patrz PN-62/C-84909, GOST 8050-52 (albo OST 2381[2])

Węgla tlenek

CO

Carboneum oxydatum — Окись углерода (II), угарный газ — Carbon monoxide — Kohlenoxyd

C. cz. 28,011

Własności

Bezbarwny i bezwonny gaz. *Silnie trujący.* Gęstość 1,2504 g/l w warunkach normalnych. Temp. kryt. —140,2 °C, tt. —205,1 °C, tw. —191,5 °C. Gęstość cieczy $d^{-195} = 0{,}814$.

Pali się niebieskim płomieniem. Temp. zapłonu 700 °C. Zmieszany z powietrzem eksploduje: dolna granica 12,5% CO. Ogrzany do wyższych temp. (400—700 °C) rozkłada się na CO_2 i C.

W 100 obj. wody rozpuszcza się 3,537 obj. CO w temp. 0 °C, 2,319 w temp. 20 °C, 1,41 w temp. 100 °C. W alkoholu (metylowym i etylowym) rozpuszcza się ok. 7 razy lepiej niż w wodzie. Równie dobrze rozpuszcza się w CH_3COOH, $CHCl_3$ i octanie etylowym. Jest pochłaniany przez CuCl rozpuszczony w HCl lub w NH_4OH.

Dopuszczalne stężenie [3] CO w powietrzu (wg norm radzieckich) w zakładzie produkcyjnym: 0,02 mg/l. W stężeniu 1 : 1000 (obj.) może spowodować utratę przytomności w ciągu godziny i śmierć w ciągu 4 godz. Odtrutką jest O_2.

Otrzymywanie

1) Kolbę kulistą [4] poj. 1 l z doszlifowanym wkraplaczem i rurką odpływową napełnia się w 2/3 stęż. H_3PO_4, ogrzewa na łaźni wodnej do temp. ok. 80 °C i powoli wkrapla HCOOH. Otrzymany CO oczyszcza się, przepuszczając przez 50-proc. KOH (usuwanie CO_2 i par kwasów), przez alkaliczny roztwór [5] $Na_2S_2O_4$, a w końcu przez rurki z KOH, $CaCl_2$ i P_2O_5.

Zupełnie czysty CO otrzymuje się przez skroplenie gazu i frakcyjną destylację.

2) Mieszaninę [4] 100 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ i 275 ml stęż. H_2SO_4 ostrożnie ogrzewa się w kulistej kolbie do początku wydzielania się gazu, który powinien

[1] A. Klemenc i D. Bankowski: *Z. anorg. Chem.* **208**, 348 (1932); **209**, 225 (1932); O. Glemser, p. Brauer, t. I, str. 574.
[2] Waszak i Wacławik; Analiza gazów, P. W. T. Warszawa 1956, str. 311.
[3] P. także kalendarz chem., Cz. II-2, str. 1382.
[4] O. Glemser, p. Brauer, t. I, str. 572.
[5] 25 g $Na_2S_2O_4$ rozpuszcza się w 125 ml wody i dodaje 20 ml 70-proc. KOH.

wydzielać się niezbyt gwałtownie. Gaz zawierający CO i CO_2 przepuszcza się przez 2 płuczki ze 100 ml 50-proc. KOH, a dalej oczyszcza się jak w metodzie 1.

3) Bardzo czysty CO, lecz w małych ilościach, otrzymuje się przez termiczny [1] rozkład $Ni(CO)_4$.

Woda

H_2O

Aqua (destillata) — Boda — Water — Wasser

C. cz. 18,015

Własności

Woda jest cieczą bezbarwną, przezroczystą, bez smaku i zapachu [2]. Temp. kryt. 374,2 °C, tt. 0,00 °C, tw. 100,00 °C. Zależność temperatury wrzenia wody od ciśnienia p (w mm Hg) podaje wzór [3]: tw. $= 100{,}000 + 3{,}68608 \cdot 10^{-2} \cdot (p - 760) - 2{,}0073 \cdot 10^{-5} \cdot (p - 760)^2 + 1{,}625 \cdot 10^{-8} \cdot (p - 760)^3 - 1{,}61 \cdot 10^{-11} \cdot (p - 760)^4$.

Iloczyn jonowy wody: $0{,}1139 \cdot 10^{-14}$ (0 °C), $1{,}008 \cdot 10^{-14}$ (25 °C).

Przewodnictwo elektryczne właściwe wody wg F. Kohlrauscha i Heydweillera:

t, °C	0	2	4	10	18	26	34	50
$\varkappa \cdot 10^8$, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	1,47	1,58	2,12	2,85	4,41	6,70	9,62	18,9

Wymagania techniczne dla wody destylowanej

Gatunek	GOST 6709-53	B. D. H. AnalaR
pH		5,0—7,5
Największa ilość zanieczyszczeń		
1) sucha pozostałość	5 mg/l	0,0005 %
2) pozostałość po prażeniu	1 mg/l	
3) NH_3 i sole amonowe (NH_4)	0,05 mg/l	$2 \cdot 10^{-6}$ %
4) siarczany (SO_4)	(0,5) mg/l [4]	0,0001 %
5) chlorki (Cl)	(0,02) mg/l [4]	$1 \cdot 10^{-5}$ %
6) azotany (NO_3)	(0,2) mg/l [4]	$3 \cdot 10^{-5}$ %
7) substancje redukujące $KMnO_4$ (O)	(0,08) mg/l [4]	$8 \cdot 10^{-6}$ %
8) wapń (Ca)	(1) mg/l [4]	0,0002 %
9) ołów (Pb)	wg przepisu [4]	$5 \cdot 10^{-6}$ %
10) żelazo (Fe)		$5 \cdot 10^{-6}$ %
11) kobalt (Co)		$5 \cdot 10^{-5}$ %
12) miedź (Cu)		$2 \cdot 10^{-6}$ %
13) mangan (Mn)		$4 \cdot 10^{-5}$ %
14) nikiel (Ni)		$2 \cdot 10^{-5}$ %
15) cynk (Zn)		$2 \cdot 10^{-5}$ %

[1] A. Mittasch: *Z. physik. Chem.* **40**, 1 (1902). C. E. H. Bawn: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 440 (1935).

[2] Gęstość wody w różnych temp. p. Poradnik, str. 115. Prężność nasyconej pary wodnej w mm Hg w zależności od temperatury, p. Poradnik, str. 227

[3] H. Moser i A. Zmaczyński: *Physik. Z.* **40**, 221 (1939).

[4] Wg przepisu. Dane w nawiasach są wzięte z przepisów lub obliczone na podstawie tych przepisów. Przy przeliczaniu na % dane liczbowe tej kolumny trzeba dzielić przez 10^4. Wykonanie tych badań, p. badanie czystości.

Otrzymywanie czystej wody

1) Czystą wodę otrzymuje się zwykle przez kilkakrotną destylację [1]. Do otrzymywania czystej wody z wody wodociągowej można też użyć wymieniaczy jonowych. Stosując żywice zasadowe (kationowe) i kwaśne (anionowe) można otrzymywać duże ilości wody, odpowiadającej wodzie destylowanej. Zaletą wymieniaczy jonowych jest też łatwość ich regenerowania.

2) Woda *„czysta pod względem pH"*. Zwykła woda destylowana nie posiada pH równego 7, lecz jest słabo kwaśna, zawiera bowiem CO_2, a oprócz tego NH_3 i zasady org., wiążące CO_2. Przepuszczanie przez wodę powietrza wolnego od CO_2 poprawia zwykle pH wody; aby jednak uwolnić wodę zupełnie od CO_2, NH_3 i związków org., destyluje się ją (w aparacie ze szkła jenajskiego [2]), przy czym do każdego litra wody poddawanej destylacji dodaje się 3 g NaOH (cz. d. a.) i 0,5 g $KMnO_4$. Przedgon odrzuca się. Otrzymaną wodę destyluje się ponownie, dodając do niej 3 g $KHSO_4$ na 1 litr wody lub 5 ml 20-proc. roztworu H_3PO_4 i nieco $KMnO_4$. Ostatnią destylację przeprowadza się z kolby kwarcowej albo stosuje się przynajmniej chłodnicę kwarcową, a w celu uniknięcia przedostawania się elektrolitu do chłodnicy stosuje się tzw. suchą przerwę, tzn. rurkę umieszczoną przed chłodnicą i ogrzewaną za pomocą bloka metalowego lub elektrycznie do temp. 150 °C.

Tak otrzymana woda zawiera jeszcze nieco CO_2, który w razie potrzeby można z niej usunąć, przepuszczając przez nią czyste powietrze lub azot wolny od CO_2. Wodę tę, o pH równym 7,00, przechowuje się w naczyniach kwarcowych, a przez krótki czas w naczyniach ze szkła jenajskiego.

3) Woda *do oznaczania przewodnictwa elektrycznego*. a) Wodę taką można otrzymać, destylując wodę w strumieniu powietrza lub azotu wolnego od CO_2 i NH_3. Np. w celu otrzymania większych ilości wody o przewodnictwie elektrycznym właściwym $3—5 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ można zastosować metodę Strauba [3]. W tym celu do kolby destylacyjnej wprowadza się wodę destylowaną z szybkością 250 ml na minutę. Wodę tę otrzymuje się przez kondensację pary w temp. bliskiej 100 °C (żeby niecała para uległa kondensacji). Do tej wody w celu związania NH_3 i utlenienia związków org. dodaje się mieszaninę chromową (10 g $Na_2Cr_2O_7$ i 9 ml stęż. H_2SO_4 rozpuszczonych w 5 l wody), którą wprowadza się do aparatu destylacyjnego z szybkością 30 ml na minutę. Nadmiar wody odpływa specjalną rurką. Nad powierzchnię wody w aparacie destylacyjnym kieruje się powietrze oczyszczone od CO_2 i NH_3. Szybkość destylacji tak się reguluje, aby temp. destylatu nie była niższa od 70 °C. Inna metoda, patrz odnośnik 4.

b) Aby otrzymać b. czystą wodę, stosuje się aparaturę [5] przedstawioną na rys. 30.

Do kolby *1* przez rurkę *2* wlewa się 5 l wody destylowanej, którą tak się ogrzewa (na łaźni *10*), że jej temp. waha się w granicach 80—90 °C. Przez rurkę *3* wpuszcza się czysty azot. W celu oczyszczenia go od CO_2 i NH_3 przepuszcza się N_2 kolejno przez 3 płuczki ze stęż. roztworem KOH, przez płuczkę

[1] Supniewski, str. 145; p. też Kariakin i Angiełow, str. 109; M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 117.

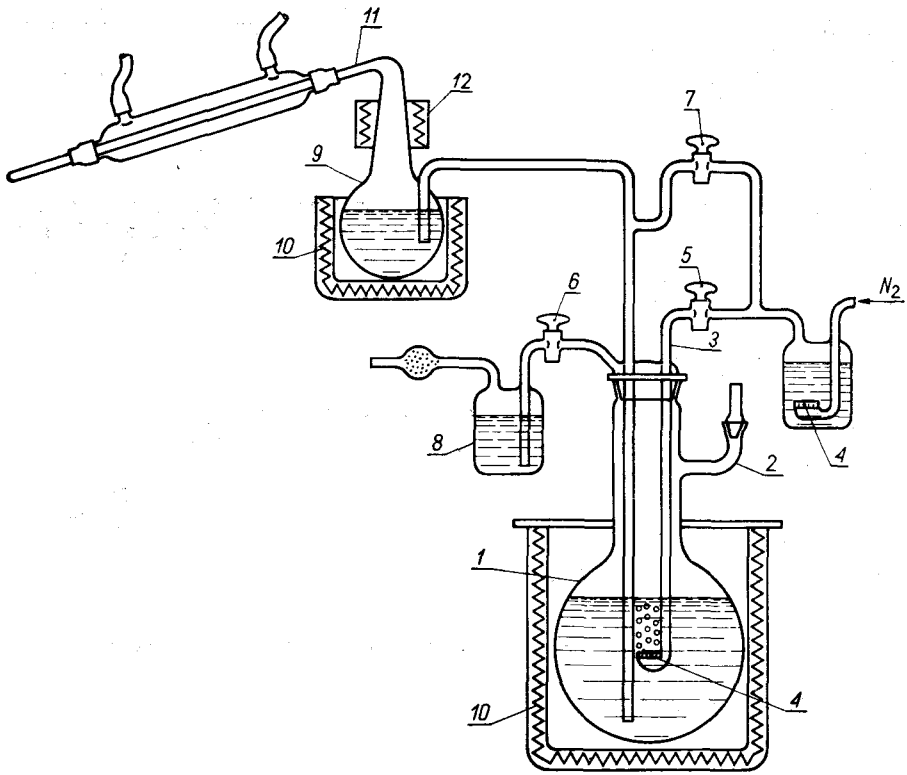
[2] H. Lux: *Z. Elektrochem.* **48**, 215 (1942).

[3] T. G. Straub: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7**, 433 (1935).

[4] G. Kortüm: *Chem. Fabrik* **13**, 143 (1940).

[5] P. A. Thiessen, K. Herrmann: *Chem. Fabrik* **10**, 18 (1937); *Z. Elektrochem.* **43**, 66 (1937); Kariakin i Angiełow, str. 113. Otrzymywanie b. czystej wody p. także W. Tomassi i P. Czapczyński, *Roczniki chemii* **26**, 663 (1952).

ze stęż. H_2SO_4 i przez 3 płuczki z wodą do pomiaru przewodnictwa. W płuczkach azot rozpyla się za pomocą płytek ze spiekanego szkła 4. Kolba *1* ma połączenie z powietrzem poprzez płuczkę *8* z wodą i zabezpieczającą rurkę z wapnem sodowanym. Przez wodę w kolbie *1* przepuszcza się azot w ciągu



Rys. 30. Aparat do otrzymywania wody stos. do oznaczania przewodnictwa elektrycznego (*Kariakin i Angiełow*, str. 114, rys. 16)

20—30 godz przy zamkniętym kurku *7* i otwartych kurkach *5* i *6*. Następnie zamyka się kurek *6* i — zwiększając ciśnienie gazu — przetłacza oczyszczoną wodę z kolby *1* do kwarcowej kolby *9*. Dopływ wody przerywa się przez otwarcie kurka *7*. Zamyka się kurek *5*, ogrzewa na łaźni *10* kolbę *9* i destyluje wodę w strumieniu azotu. Szyjkę kolby *9* ogrzewa się piecem elektrycznym *12* do temp. wyższej od 100 °C, aby zapobiec przedostawaniu się kropelek wody do kwarcowej chłodnicy *11*, połączonej z odbieralnikiem służącym równocześnie za naczyńko do pomiaru przewodnictwa elektrycznego.

Aparat przed użyciem należy wymyć ciepłą mieszaniną chromową, a następnie przez szereg dni przemywać wodą destylowaną albo przynajmniej wyparzyć parą wodną w ciągu 10 godz. Dobrą wodę otrzymuje się dopiero po kilku dniach nieprzerwanej pracy aparatu.

Wydajność ok. 400 ml na godzinę. Elektryczne przewodnictwo właściwe otrzymanej wody wynosi $6—7 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ (w temp. 25 °C).

Badanie czystości wody [1]

1. Siarczany. Do 100 ml wody dodaje się 1 ml HCl (1,12) i 2 ml 10-proc. $BaCl_2$. Po upływie 18 godz nie powinno się zaobserwować osadu na dnie kolby.

2. Chlorki. Do 100 ml wody dodaje się 0,5 ml HNO_3 (1,15), 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ i miesza. Po 10 min nie powinno się zauważyć opalescencji.

3. Azotany. Do 25 ml wody dodaje się 2 krople fenoloftaleiny i kroplami 0,1 n NaOH do pojawienia się trwałego, różowego zabarwienia. Do następnych 25 ml wody dodaje się tę samą ilość 0,1 n NaOH, lecz bez wskaźnika i odparowuje do sucha na łaźni wodnej. Do suchej pozostałości dodaje się 1 ml 0,25-proc. NaCl, 0,4 ml 0,02-proc. indyga, miesza, dodaje 5 ml H_2SO_4 (1,83) i dokładnie miesza.

Po upływie 15 min dodaje się 25 ml wody. Zabarwienie roztworu powinno być słabsze od zabarwienia roztworu przyrządzonego równocześnie w następujący sposób:

0,5 ml roztworu zawierającego 0,005 mg NO_3^- i roztwór 0,1 n NaOH w takiej ilości, jaką dodano do 25 ml badanej wody, odparowuje się do sucha i do suchej pozostałości dodaje te same ilości roztworów NaCl, indyga, H_2SO_4 i wody wolnej od azotanów i w takiej samej kolejności jak do badanej wody.

U w a g a. *Parownice i kolby myje się uprzednio kwasem siarkowym z dodatkiem roztworu indyga i spłukuje wodą.*

4. Metale strącane H_2S i $(NH_4)_2S$. Do 100 ml wody badanej, gotowanej w ciągu 3 min i ochłodzonej, dodaje się 5 ml wody siarkowodorowej i miesza. Po upływie 10 min woda powinna pozostać przezroczysta i bezbarwna.

Następnie dodaje się 2 ml 10-proc. NH_4OH i miesza. Po upływie 10 min woda powinna pozostać przezroczysta i bezbarwna. Obserwować należy na białym tle (bezbarwność) i czarnym (przezroczystość).

5. Wapń. Do 200 ml wody dodaje się 4 ml 10-proc. NH_4OH, 25 ml roztworu $(NH_4)_2C_2O_4$ [2], miesza i ogrzewa do wrzenia. Po upływie 18 godz nie powinno się zaobserwować osadu CaC_2O_4.

6. Substancje redukujące. Do 100 ml badanej wody dodaje się 2 ml H_2SO_4 (1,11) i 0,15 ml 0,01 n $KMnO_4$. Roztwór gotuje się przez 3 min. Woda powinna mieć wyraźne różowe zabarwienie.

U w a g a. *Kolbę do tej próby powinno się uprzednio dobrze wymyć i wygotować z roztworem H_2SO_4 i $KMnO_4$.*

7. Odczyn. Do 0,2 ml wskaźnika [3], uprzednio doprowadzonego do średniej wartości jego zakresu pH, w cylindrze Nesslera dodaje się 50 ml wody i porównuje z zabarwieniem roztworu buforowego w podobnym cylindrze, zawierającym 0,2 ml wskaźnika. Obserwuje się wzdłuż osi cylindrów na białym tle. Wartość pH powinna zawierać się w granicach 5—7,5 (szeroki zakres pH podano ze względu na łatwość pochłaniania CO_2 przez wodę).

8. Substancje nielotne. Po odparowaniu 200 ml wody do sucha nie powinno pozostać więcej niż 1 mg osadu.

9. Amon. Oznacza się komparatorem Lovibonda (lub Helliga), stosując 12-calowe kiuwety.

---

[1] Badania 1—6 wg GOST 6709-53. Do porównania bierze się samą wodę. Pozostałe badania wg „AnalaR" standards.

[2] 6 g NH_4Cl rozpuszcza się w 60 ml wody, dodaje 10 ml nasyconego roztworu $(NH_4)_2C_2O_4$, 5 ml 10-proc. NH_4OH, miesza, ogrzewa do wrzenia, pozostawia na dobę i dekantuje ok. 40 ml przezroczystego roztworu, aby wykonać próbę na Ca.

[3] 0,1 g błękitu bromotymolowego (lub purpury bromokrezolowej) ogrzewa się z 3,0 ml (3,7 ml dla purpury) 0,05 n NaOH i 5 ml bezw. alkoholu i po rozpuszczeniu się rozcieńcza 20-proc. alkoholem do 250 ml.

Woda królewska

Aqua regia, acidum chloronitrosum, acidum chloronitricum — Царская водка — Nitrohydrochloric acid — Salpeter -Salzsäure, Königswasser

Własności

Bezbarwna, szybko żółknąca ciecz, silnie żrąca, dymiąca, o ostrym zapachu. Atakuje wszystkie metale łącznie z Au i Pt. Żółta barwa pochodzi od chlorku nitrozylu (NOCl).

Przechowywać należy w szczelnych butelkach ze szlifem w miejscu chłodnym i zabezpieczonym od światła.

Otrzymywanie

Miesza się z 3 obj. HCl (1,19) z 1 obj. HNO_3 (1,38—1,40). Najlepiej robić to bezpośrednio przed użyciem.

Wodoru nadtlenek

H_2O_2

Hydrogenium peroxydatum — Перекись водорода — Hydrogen peroxide — Wasserstoffperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd

C. cz. 34,015

Własności

Czysty H_2O_2 jest przezroczystą, bezbarwną, syropowatą cieczą o gęstości 1,465 (0 °C), o słabo kwaśnym odczynie. Tt. —0,89 °C, tw. 80,2 °C (pod ciśn. 47 mm Hg, gdyż ogrzewany pod normalnym ciśnieniem do wyższej temp. rozkłada się wybuchowo). Różne substancje przyspieszają ten rozkład, a niektóre (jak np. alkalia, sproszkowane metale) rozkładają go bardzo szybko. Aby temu zapobiec, dodaje się do produktów technicznych tzw. inhibitory.

H_2O_2 ma własności słabego kwasu. Stała dysocjacji $K_1 = 2 \cdot 10^{-12}$ w temp. pokojowej.

H_2O_2 jest silnym utleniaczem. W niektórych jednak przypadkach zachowuje się jak reduktor, np. w reakcji z Ag_2O, $KMnO_4$. Bardzo stężone roztwory H_2O_2 zapalają substancje organiczne. Na skórze powodują poparzenia w postaci białych, swędzących plam. Po zmyciu poparzonych miejsc wodą plamy dość szybko znikają bez przykrych następstw.

H_2O_2 rozpuszcza się w wodzie [1], alkoholu i eterze w dowolnych stosunkach. W handlu znajduje się zwykle w postaci 30-proc. roztworu (perhydrol). Czyste roztwory H_2O_2 przechowuje się w naczyniach szklanych, wewnątrz oparafinowanych. Ze względu na możność rozkładu H_2O_2 naczynia nie mogą być szczelnie zamknięte, jednak muszą być zabezpieczone przed dostawaniem się pyłu. Do stężonych roztworów nie wolno używać korków z korka lub gumy.

[1] Gęstość roztworów H_2O_2 p. Poradnik, str. 152.

Wymagania techniczne dla 30-proc. H_2O_2 (produkty techniczne (T) i farmaceutyczne (F))

Gatunek	RN-53/MPCh/-028		GOST 177-55[1]	
	T	F	T	F
Zawartość H_2O_2, %	29—31		27,5—31	
Stabilność min., %	88	90		
Największa ilość zanieczyszczeń				
1) wolny kwas (H_2SO_4), g/l	2,0	1,0	0,6	0,3
2) pozostałość po odparowaniu w temperaturze 50°C, %	0,3	0,3	1,65 g/l	0,6 g/l
3) pozostałość po wyprażeniu, %	0,1	0,1	0,55 g/l	0,25 g/l
4) arsen (As)	wg przep.		nie norm.	wg przep.
5) zanieczyszczenia mechaniczne, %	0,002	0,001	0,8 (g/l)	0,01 (g/l)
6) bar (Ba)	wg przep.			
7) metale ciężkie	wg przep.			

W celu stabilizacji dodaje się: benzoesan lub pirofosforan sodowy (wg GOST — mieszaninę kwasu salicylowego z pirofosforanem sodowym lub H_3PO_4 w ilości do 0,6 g/l do gatunku T)

Wymagania techniczne dla 30-proc. H_2O_2 (produkty czyste)

Gatunek	RN-60/MPCh/-1696	B. D. H.	E. Merck	Baker
	Cz. d. a.	AnalaR	zur Anal.	An. reag.
Zawartość H_2O_2 min., %	29,0—30,0	29,0	ok. 30	30,0—32,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) kwasowość (H_2SO_4)	0,005	0,5 ml N/1 %	0,003	0,003
2) pozostałość po prażeniu	0,005	0,005	0,0025	0,005
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,0005	0,0005	0,001
4) siarczany (SO_4)	0,001	0,0005	0,0005	0,0005
5) fosforany (PO_4)	0,0005	0,001	0,0003	0,0005
6) azotany (NO_3)		0,002		0,0005
7) amon (NH_4)				0,0005
8) azot ogólny (N)	0,003	0,004	0,0002	
9) metale ciężkie (Pb)	0,00005	0,0002	0,00003	0,0001
10) żelazo (Fe)	0,00002	0,00005	0,00001	0,00005
11) bar (Ba)	0,001			
12) arsen (As)	0,00005	0,00005		

Otrzymywanie H_2O_2

U w a g a: *Ponieważ bardziej stężone roztwory H_2O_2 łatwo rozkładają się w obecności różnych substancji, czasem nawet wybuchowo, dlatego przy otrzymywaniu H_2O_2 należy zachować szereg ostrożności: odparowywać w aparaturze zaopatrzonej w szlify, nie odparowywać więcej niż 500 ml 3-proc. roztworu, zabezpieczyć oczy okularami ochronnymi, a ręce rękawiczkami gumowymi.*

1. H_2O_2 o stężeniu do 50%. a) Do 100 ml 15—18-proc. H_2SO_4 (cz. d. a.) oziębionego lodem dodaje się[2] porcjami BaO_2 tak, aby roztwór pozostał słabo kwaśny (ok. 40 g). Zachodzi reakcja: $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$.

[1] Ze zmianami z kwietnia 1960.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 122.

Roztwór H_2O_2 zlewa się znad osadu $BaSO_4$. W celu stężenia dodaje się do niego sody do odczynu zasadowego i ekstrahuje czystym eterem (4—5 razy, biorąc każdorazowo po 20 ml eteru). Wyciąg eterowy odparowuje się na łaźni wodnej ogrzanej najwyżej do temp. 40 °C, a pozostałość przechowuje w eksykatorze nad stęż. H_2SO_4.

b) Do 200 ml 18-proc. H_2SO_4 (cz. d. a.), oziębionego [1] lodem, dodaje się świeżo otrzymany i jeszcze wilgotny $BaO_2 \cdot 8H_2O$ w takiej ilości, aby ciecz miała jeszcze słaby odczyn kwaśny. Ciecz przesącza się i kroplami dodaje tyle wody barytowej, aby roztwór nie zawierał ani H_2SO_4, ani Ba^{2+} (kroplę klarownego roztworu bada się kroplą roztworu $BaCl_2$ lub H_2SO_4). Po przesączeniu stęża się w próżni nad H_2SO_4. Wydajność zależy od stężenia otrzymanego roztworu.

c) Przez wodę [2] oziębioną do temp. 0 °C przepuszcza się silny strumień CO_2 i stale mieszając i chłodząc dodaje porcjami BaO_2. Zachodzi reakcja: $BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$. Gdy wydzieli się za dużo $BaCO_3$, zlewa się roztwór znad osadu i dalej wprowadza CO_2 i BaO_2. Wytworzony w niewielkiej ilości $Ba(HCO_3)_2$ usuwa się, dodając do roztworu kilka kropli H_2SO_4. Po przesączeniu roztwór stęża się w próżni.

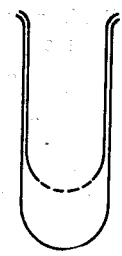
d) Wg W. Friedericha [3] przez działanie Na_2O_2 na stale chłodzony wodny roztwór H_3PO_4 lub NaH_2PO_4

$$Na_2O_2 + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + H_2O_2$$
$$Na_2O_2 + 2\,NaH_2PO_4 = 2\,Na_2HPO_4 + H_2O_2$$

wykrystalizuje $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Po przesączeniu otrzymuje się roztwór zawierający 10—20% H_2O_2 i kilka % fosforanu, od którego można się uwolnić przez destylację w próżni po zakwaszeniu roztworu kwasem fosforowym lub siarkowym.

e) Otrzymywanie roztworów H_2O_2 z $K_2S_2O_8$, H_2SO_4 i pary wodnej, patrz odsyłacz 4.

2. Bardzo stężone roztwory H_2O_2 można otrzymać, stosując metodę opisaną przez W. Staedla [5] i używając aparatu ze szkła jenajskiego, zaopatrzonego w szlify i przystosowanego do destylacji próżniowej. Kolbę zawierającą



Rys. 31. Naczyńko do odwirowania H_2O_2 (*G. Brauer, Handbuch*, t. I, str. 140, rys. 108)

180 ml 30-proc. H_2O_2 stawia się na łaźni wodnej o temp. 45—50 °C. Destyluje się w ciągu 3,5 godz pod ciśnieniem 16—22 mm Hg. Oddestylowuje się ok. 130—140 ml wody zawierającej nieco H_2O_2.

W kolbie pozostaje 85—90% H_2O_2. W celu otrzymania 100-proc. H_2O_2 stosuje się frakcyjną krystalizację. W tym celu krótką, oparafinowaną wewnątrz

[1] Kariakin i Angiełow, str. 122.
[2] Duprez: *Comp. rend.* **55**, 736 (1862); p. też Kariakin i Angiełow, loc. cit.
[3] Vanino, t. I, str. 10.
[4] Supniewski, str. 149.
[5] M. Schmeisser, p. Brauer, t. I, str. 139.

probówkę o dużej średnicy, o pojemności 25—30 ml, napełnia się do połowy wysokoprocentowym H_2O_2, zatyka oparafinowanym korkiem gumowym i wstawia do łaźni o temp. —35 °C. Równocześnie przygotowuje się kryształ zaszczepiający, zamrażając w tym celu 1 ml tego samego H_2O_2 za pomocą ciekłego powietrza. Po wprowadzeniu kryształka zaszczepiającego zaraz tworzą się igiełkowate, bezbarwne kryształki, które szybko przenosi się do oziębionego do ok. —30 °C naczyńka do wirowania (rys. 31). Po krótkim odwirowywaniu (ręcznym lub za pomocą wirówki ręcznej) przenosi się kryształy do drugiej probówki o dużej średnicy i roztapia je, umieszczając probówkę w zlewce z wodą ogrzaną do temp. 30 °C. Po całkowitym stopieniu się kryształów przenosi się probówkę do kąpieli oziębiającej o temp. —35 °C. Po 10 min zwykle kryształki wydzielają się samorzutnie. Oddziela się je przez wirowanie jak poprzednio. Otrzymane kryształy łatwo rozkładają się w temp. pokojowej i dlatego trzeba je przechowywać w chłodnym miejscu w oparafinowanym, zakrytym naczyniu.

Badanie czystości perhydrolu [1])

1. Zawartość H_2O_2. 5 g preparatu rozcieńcza się w kolbie miarowej do 100 ml. 10 ml tego roztworu rozcieńcza się do 60 ml, dodaje 20 ml 16-proc. H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$ do pojawienia się różowego zabarwienia. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 = 0{,}0017008$ g H_2O_2.

2. Substancje nielotne. 89,5 ml preparatu (100 g) rozkłada się na zimno w platynowej parownicy, po czym odparowuje się do sucha i osad suszy w temp. 105 °C. Powinno go pozostać mniej niż 2,5 mg.

3. Wolny kwas. 9 ml preparatu rozcieńcza się 100 ml wygotowanej wody, dodaje kilka ziarenek czerni Pt lub MnO_2, a gdy ustanie wydzielanie się O_2, sączy i dodaje 0,2 ml 0,1-proc. fenoloftaleiny. Do pojawienia się różowego zabarwienia powinno się zużyć maks. 0,6 ml 0,1 n KOH.

4. Siarczany. Do 4,5 ml preparatu dodaje się 11 ml wody, 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 1 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

5. Chlorki. Do 0,9 ml preparatu dodaje się 17,1 ml wody, 1 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej z $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl^-.

6. Fosforany. 9 ml preparatu w platynowej parownicy po rozłożeniu się H_2O_2 odparowuje się do sucha. Osad rozpuszcza się w 1 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml wody, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (str. 4) i na 3 godz zostawia w łaźni o temp. 40—45 °C. Żółte zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej z $3 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

7. Azot całkowity. 9 ml preparatu i 1 ml H_2SO_4 stęża się w kolbie Kjeldahla dopóty, dopóki to jest możliwe, zawartość kolby zmywa do aparatu destylacyjnego, rozcieńcza do 145 ml, dodaje 5 ml NaOH (1,3) wolnego od N i oddestylowuje ok. 75 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 15 ml wody i 5 ml 0,1 n H_2SO_4. Do 25 ml destylatu rozcieńczonego wodą do 100 ml dodaje się 25 ml wody, 2 ml NaOH (1,3) i 1 ml odczynnika Nesslera. Wykonuje się ślepą próbę, biorąc $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ g NH_4^+ zamiast preparatu. Zabarwienie ślepej próby powinno być ciemniejsze.

8. Metale ciężkie. 22,4 ml preparatu ostrożnie odparowuje się w platynowej parownicy do 10 ml, dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Ściemnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej wykonanej z $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ g Pb^{2+}.

9. Żelazo. 22,4 ml preparatu odparowuje się w platynowej parownicy do 10 ml i dodaje 2 ml 25-proc. HCl i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}.

[1]) Wg E. Mercka. Próby 2, 3, 4, 6, 8 i 9 poprawiono zgodnie z katalogiem z 1962 r. Badanie 3-proc. H_2O_2, p. Farmakopea Polska III, str. 329.

Wodór

H_2

Hydrogenium — Водород — Hydrogen — Wasserstoff

C. at. 1,00797 ± $1 \cdot 10^{-5}$ C. cz. 2,016

Własności

Wodór jest gazem bezbarwnym, bez smaku i zapachu. Pali się płomieniem bladoniebieskim. Daje się skraplać w temp. poniżej —239,9 °C (temp. kryt.) na ciecz o gęstości 0,07 g/ml; tw. —252,8 °C, tt. —259,2 °C.

Gęstość gazowego H_2 w warunkach normalnych wynosi 0,08987 g/l. Rozpuszczalność H_2 w wodzie jest niewielka: w jednej objętości wody rozpuszcza się 0,021 obj. H_2 w temp. 0 °C, 0,018 obj. w temp. 20 °C i 0,016 obj. w temp. 100 °C [1]. Wodór lepiej rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Np. w 1 obj. alkoholu rozpuszcza 0,069 obj. H_2 w temp. 0 °C. Niektóre metale, zwłaszcza w wyższej temperaturze, np. Ni, Pd, Pt, również mają zdolność rozpuszczania wodoru. Wodór ma własności redukujące, szczególnie ogrzany do wyższych temperatur. Dlatego też nie należy np. przepuszczać ogrzanego H_2 przez stęż. H_2SO_4. Łączy się bezpośrednio z szeregiem niemetali i metali.

Wodór posiada 3 izotopy: prot H (99,98%) o c.at. 1,008123, deuter D (0,02%) o c. at. 2,014708 i tryt T (ślad) o c. at. 3,01707. Ten ostatni izotop jest nietrwały, promieniotwórczy, o okresie półtrwania wynoszącym 12,3 lat.

Cząsteczki H_2 występują w 2 odmianach: orto i para. W temp. pokojowej stosunek odmian orto do para wynosi 3 : 1.

U w a g a. *Przy ogrzewaniu i zapalaniu H_2 należy zawsze zachowywać ostrożność i uprzednio sprawdzać, czy wodór nie zawiera powietrza lub tlenu (czysty H_2 wprowadzony do probówki i zapalony spala się spokojnie* [2]). W celu uniknięcia przedostania się płomienia, np. do wnętrza aparatu do wywiązywania wodoru, dobrze jest na drodze gazu umieścić rurkę szklaną o średnicy 10 mm, do której wkłada się 10 krążków z siatki miedzianej, ściśle przylegających do ścian rurki i przedzielonych warstwami waty.

Otrzymywanie

a) W o d ó r t e c h n i c z n y

Otrzymuje się go z gazu wodnego albo przez działanie przegrzanej pary wodnej na żelazo lub przez elektrolizę wody i roztworów NaCl (albo KCl).

Wodór techniczny znajduje się w handlu w butlach stalowych pod ciśn. 150 atn. Butle mają gwint lewy oraz zgodnie z PN/M-69210 barwę ciemnozieloną i napis w kolorze czerwonym: Wodór H_2.

---

[1]) Rozpuszczalność H_2 w H_2O w innych temp. p. Poradnik, str. 213.

[2]) Wodór zmieszany z tlenem eksploduje, gdy stęż. H_2 wynosi 4,65-93,80% obj., a w mieszaninie z powietrzem 4,0—75% obj.

Wymagania techniczne

Gatunek	PN-61/C-84908 I	PN-61/C-84908 II	GOST 3022-61 A	GOST 3022-61 B	GOST 3022-61 W
Zawartość H_2 min., % obj.	99,5	98	99,7	98	97,5
Wilgoć w gazie, g/m³					
niesprężonym			25,0	25,0	25,0
sprężonym			1,0	1,0	1,0
Największa ilość zanieczyszczeń, % obj.					
1) tlen, azot, CO, łącznie			0,3	2,0	2,5
2) tlen	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5
3) tlenek węgla			—	—	1.0
4) chlor	wg przep.[1]				
5) H_2S, alkalia	wg przep.[1]		wg przep.		

b) Laboratoryjne metody otrzymywania czystego H_2

1) Przez działanie czystego HCl (1 : 1) lub H_2SO_4 (1 : 6) na czysty cynk, wolny od arsenu, w aparacie Kippa lub innym aparacie o podobnym działaniu. W razie użycia bardzo czystych odczynników należy dodać kilka kropli roztworu $CuCl_2$ (gdy stosuje się HCl) lub $CuSO_4$ (gdy stosuje się H_2SO_4). Ulepszony aparat do wytwarzania czystego wodoru podaje Dolch [2].

Jeśli stosowany cynk lub kwas nie był dostatecznie czysty, wówczas otrzymany wodór może zawierać różne zanieczyszczenia, jak PH_3, AsH_3, H_2S, N_2, N_2O, NO, CO_2, SO_2, O_2, węglowodory. Wodór oczyszcza się, przepuszczając go przez roztwór mieszaniny chromowej (100 g $K_2Cr_2O_7$ i 50 g stęż. H_2SO_4 na litr wody) lub przez alkaliczny roztwór $KMnO_4$ i suszy za pomocą $CaCl_2$ i P_2O_5. Jeśli ze względów preparatywnych przeszkadzają resztki O_2 i N_2, uwalnia się wodór od nich, przepuszczając [3] go albo przez: a) miedź aktywną [4] (170 °C), żel krzemionkowy, KOH w pastylkach, watę szklaną z P_2O_5 i Mg aktywowany sodem (600 °C), albo przez b) platynowany azbest [5] (600 °C), 90-proc. H_2SO_4 i węgiel aktywowany, chłodzony ciekłym azotem.

2) Przez działanie ługu potasowego (1 : 3) na chemicznie czysty glin. Urządzenia do wywiązywania wodoru, p. odsyłacz 6.

3) Niewielkie ilości bardzo czystego wodoru otrzymuje się przez ogrzewanie palladu, uprzednio nasyconego wodorem [7]. W tym celu gąbczasty pal-

[1] *Chlor.* Przepuszcza się 5 l H_2 w ciągu 5 min przez rurkę szklaną, w której znajduje się wilgotny papierek jodoskrobiowy. Papierek nie powinien zmienić barwy.
Siarkowodór. Przepuszcza się 5 l H_2 w ciągu 5 min przez rurkę szklaną, zawierającą papierek zwilżony 10-proc. roztworem $Pb(CH_3COO)_2$. Papierek może tylko lekko zżółknąć (wg GOST nie powinien się zmienić).
Alkalia. W ciągu 10 min przepuszcza się 10 l H_2 przez rurkę szklaną, zawierającą papierek zwilżony 0,1-proc. roztworem fenoloftaleiny. Papierek nie powinien się zmienić.

Uwaga: *Badanie czystości wodoru technicznego p. Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t. II, str. 313.*

[2] Dolch: *Chem. Ztg.* **44**, 378 (1920). P. też opisy urządzeń Collinsa (*Chem. News* **105**, 217/1912) i Edwards (*J. ind. eng. Chem.* **11**, 961 (1919).
[3] Lux, str. 430.
[4] Lux, str. 93. P. także miedź (str. 469).
[5] Przy większej zawartości tlenu może nastąpić wybuch.
[6] Richardson, Nicol, Parnell: *Phil. Mag.* (6), **8**, 1 (1904); Guye, Batuecas: *J. chim. phys.* **20**, 308 (1923); *Helv. Chim. Acta* **5**, 532 (1922).
[7] Baudler, p. Brauer, t. I, str. 112.

lad, otrzymany przez redukcję $PdCl_2$, po przemyciu gorącą wodą i wyprażeniu na palniku przenosi się jeszcze gorący do ogrzanej rurki do spalań i chłodzi w próżni. Przez oziębioną rurkę przepuszcza się strumień oczyszczonego i osuszonego H_2. Gdy nasycony wodorem Pd ogrzeje się do temp. 200 °C, wydziela on zaabsorbowany H_2 (ok. 100 ml na 1 g Pd).

Ponieważ rozżarzony Pd przepuszcza H_2, można tę właściwość palladu wykorzystać do napełnienia aparatury bardzo czystym wodorem. W tym celu ogrzewa się płomieniem wodorowym rurkę z palladu wtopioną do aparatury szklanej. Urządzenie do stałego otrzymywania w ten sposób bardzo czystego wodoru w ilościach do 100 ml w ciągu godziny opisuje E. v. Angerer [1].

4) Do otrzymywania czystego H_2 z wodoru technicznego można także wykorzystać zdolność niklu do przepuszczania wodoru w wyższej temperaturze [2]. W tym celu kilka rurek z czystego niklu, bez szwu, o średnicy 2 mm i grubości ścian 0,2 mm, a długości 5 m zwija się w spirale. Jedne końce rurek zatapia się, a drugie przylutowuje do głowicy mosiężnej, zaopatrzonej w szlif i precyzyjny zawór redukujący. Rurki wstawia się do kwarcowej rury o długości 1 m i średnicy 35 mm. Rurę tę z jednej strony zamyka mosiężna głowica z rurkami niklowymi, a z drugiej strony mosiężna głowica z otworem, przez który wprowadza się techniczny wodór do wnętrza rury. Głowice uszczelnia się piceiną. Środek rury ogrzewa się piecem elektrycznym. Ilości otrzymywanego wodoru są zależne od ciśnienia wprowadzanego wodoru i od temperatury pieca.

5) Czysty wodór otrzymuje się jednak najczęściej przez elektrolizę. Opisano szereg odpowiednich urządzeń [3]. Jeden z takich aparatów, służący do otrzymywania równomiernego strumienia bardzo czystego H_2, przedstawiono na rys. 28 (str. 835). Podano tam opis aparatu. W celu otrzymywania H_2 należy jednak zmienić bieguny.

Ponieważ ten sam aparat służy także do otrzymywania tlenu, należy o tym pamiętać w celu uniknięcia nieszczęśliwego wypadku.

6) Bardzo czysty wodór, wolny nawet od gazów szlachetnych, można otrzymać przez termiczny rozkład (w temp. ok. 400 °C) wodorków metali, np. UH_3 lub TiH_2 [4].

UH_3 otrzymuje się w następujący sposób. Techn. H_2 oczyszcza się, przepuszczając przez rurkę z wiórami Cu ogrzanymi do temp. 650—700 °C, następnie przez rurkę z $Mg(ClO_4)_2$ i ewentualnie przez kolumnę ze sproszkowanym U ogrzanym do temp. 700—750 °C. Oczyszczony H_2 kieruje się do kolby, którą do połowy napełniono wiórami U. Wióry te uprzednio oczyszcza się rozc. HNO_3 z powierzchniowej warstewki tlenków, przemywa wodą i suszy. Do ogrzewania kolby stosuje się łaźnię solną [5]. Aparaturę najpierw napełnia się wodorem, następnie ogrzewa się rurkę z Cu, proszkiem U, a w końcu kolbę z U (tę ostatnią do temp. 250 °C).

[1] Angerer i Ebert H.: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Wyd. 8. F. Vieweg und Sohn. Braunschweig 1952, str. 31.

[2] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 113.

[3] F. Paneth i K. Peters: *Z. physik. Chem.* **134**, 365 (1928); G. Brauer: *Z. anorg. Chem.* 255, 105 (1947). Proste urządzenia, p. Kariakin i Angiełow, str. 118 oraz Lux, str. 707.

[4] M. Baudler, p. Brauer, t. I, str. 114.

[5] Lux, str. 131.

UH_3 — proszek brunatnoczarny, samorzutnie zapalający się na powietrzu, rozkłada się po ogrzaniu do temp. 400 °C na U i H_2. Powstały proszek U reaguje z H_2 gwałtownie w temp. pokojowej (a nawet i w temp. —80 °C).

TiH_2 nadaje się szczególnie do otrzymywania większych ilości bardzo czystego H_2. Rozkłada się w temp. 400—900 °C.

W celu otrzymania TiH_2 umieszcza się tytan w postaci gąbki w łódeczce molibdenowej, którą wstawia się do rury kwarcowej. Rura ta owinięta jest drutem grzejnym, przytwierdzonym do niej za pomocą papki z kwarcu i szkła wodnego. Rurę ogrzewa się do temp. 700 °C w ciągu 30 min i chłodzi w strumieniu techn. wodoru. Otrzymany TiH_2 ogrzewany (w opróżnionej z powietrza rurze) dostarcza czystego H_2. TiH_2 regeneruje się, chłodząc rurę w strumieniu techn. H_2.

Wolfram

W

Wolfram — Вольфрам — Tungsten — Wolfram

C. at. 183,85

Własności

Jasnoszary, błyszczący metal lub szary albo czarny (w zależności od wielkości ziarna) proszek. Gęstość 19,3; tt. ok. 3650 °K. Twardość zależnie od obróbki waha się od 4,5 do 8. W suchym powietrzu jest trwały, po ogrzaniu do temp. czerwonego żaru utlenia się do WO_3. Sproszkowany, otrzymany z WO_3 przez działanie wodoru może być piroforyczny. Woda na niego nie działa, lecz para wodna w temp. 500 °C reaguje z nim, tworząc WO_2 i H_2. Kwasy HCl, H_2SO_4 i HF nie rozpuszczają go; stęż. HNO_3 i woda królewska atakują powierzchniowo. Roztwory NaOH nie rozpuszczają W; stopiony KOH lub Na_2CO_3 w obecności powietrza rozpuszcza W powoli, a w obecności utleniaczy (KNO_3, KNO_2, $KClO_3$, PbO_2) szybko. F_2 atakuje silnie już w temp. pokojowej, tworząc WF_6; suchy Cl_2 w temp. 250—300 °C reaguje z W, tworząc WCl_6, a w obecności tlenu (powietrza) lub wilgoci tworzy $WOCl_4$ lub WO_3. Br_2 i J_2 atakują go dopiero w temp. jasnoczerwonego żaru.

Otrzymywanie

1) Czysty WO_3 ogrzewa [1] się w niklowej łódeczce w niepolewanej rurce porcelanowej w strumieniu H_2 do temp. 800 °C lub wyżej. Zachodzi reakcja $WO_3 + 3\,H_2 = W + 3\,H_2O$. W temp. 800 °C reakcja przebiega w ciągu 8 godz; im wyższa temp., tym przebiega szybciej. Od wysokości temp. zależy też wielkość ziarna preparatu: zwiększa się ze wzrostem temperatury. Koniec reakcji można poznać po tym, że przestaje tworzyć się H_2O. Produkt chłodzi się strumieniem H_2. Jego czystość zależy od czystości WO_3.

2) Świeżo wyprażony WO_3 miesza się [1] z 50-proc. nadmiarem pyłu cynkowego możliwie wolnego od ZnO. Mieszaninę ubija się w niepolewanym

[1]) F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 648—649 albo F. Hein i S. Herzog, p. Brauer, t. II, str. 1237; p. też Gmelin, Nr systematyczny 54, (W), str. 25 i nast.

tyglu porcelanowym, przykrywa 3—5 mm warstwą pyłu cynkowego, którą również ubija się. Tygiel przykrywa się szczelną przykrywką i szybko ogrzewa do temp. czerwonego żaru (500—520 °C). W ciągu 5 min zachodzi reakcja $WO_3 + 3\,Zn = W + 3\,ZnO$, której towarzyszy wydzielanie się dymów ZnO. Po ochłodzeniu tygla usuwa się górną, jasnoszarą warstwę, zawierającą głównie ZnO, rozgniata zawartość tygla i gotuje z rozc. HCl w celu usunięcia ZnO i Zn. Po zlaniu cieczy znad osadu proszek metalicznego W gotuje się jeszcze 1—2 razy z wodą (którą również dekantuje się), po czym szybko sączy i przemywa wodą uważając, aby czarny proszek W był stale przykryty cieczą. Po przemyciu wodą przemywa się alkoholem, dobrze odsącza i suszy na powietrzu. W ten sposób można uzyskać preparat, zawierający co najmniej 99,8% W.

3) Przez elektrolizę stopionego, obojętnego lub słabo alkalicznego Li_2WO_4, Na_2WO_4 lub K_2WO_4 albo ich mieszaniny w temp. 900—1000 °C otrzymuje się W w postaci proszku. Przy słabo kwaśnym odczynie stopów otrzymuje się W w postaci zwartych powłok. Szczegóły p. odsyłacz 1.

4) Przez rozkład WCl_6. D_O naczynia ze szkła pireksowego [2], w którym między dwoma sztabkami W napięty jest cienki drut W, wprowadza się mieszaninę sproszkowanego W i WCl_6. Po usunięciu powietrza ogrzewa się naczynie do temp. 400 °C, przy czym WCl_6 paruje i rozkłada się na W i Cl_2 na drucie wolframowym, ogrzanym elektrycznie do temp. 1600 °C. Chlor reaguje z W na dnie naczynia i tworzy WCl_6, który znowu dysocjuje na drucie W. W miarę zwiększania się średnicy drutu należy zwiększać natężenie prądu płynącego przez drut. W ten sposób z cienkiego drutu otrzymuje się grube pręty wolframowe.

Wolframianofosforowy kwas

$P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O \quad H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$

(Kwas 12-wolframianofosforowy)

Acidum phosphowolframicum — Фосфорновольфрамовая кислота — Phosphotungstic acid — Phosphorwolframsäure, 12-Wolframsäurephosphorsäure

C. cz. 2916,2 (dla bezw. kwasu $H_7P(W_2O_7)_6$)

Własności

Duże, błyszczące, bezbarwne kryształy, czasami słabo żółte lub zielonkawe (szczególnie, gdy użyto HNO_3 do ich otrzymania). Zawartość wody zmienna: na cząsteczkę $H_7P(W_2O_7)_6$ może przypadać 28, 22 lub 19 cząsteczek wody [3]. 28-wodny kwas łatwo wietrzeje na powietrzu i przechodzi w kwas 22-wodny, a przechowywany w próżni nad H_2SO_4 może utracić do 24 cząsteczek wody. Gęstość 19-wodnego kwasu 4,68.

---

[1]) J. A. M. van Liempt: *Z. Elektrochem.* **31**, 249 (1925).
[2]) A. van Arkel, str. 269.
[3]) A. Rosenheim i J. Jaenicke: *J. anorg. Chem.* **101**, 235—275 (1917).

W wodzie rozpuszcza się dobrze, przy czym w roztworach kwaśnych jest trwały; po dodaniu nadmiaru zasad rozkłada się na fosforany i wolframiany. Roztwory wodne są wrażliwe na światło i niebieszczeją na skutek redukcji, którą można cofnąć przez dodanie np. wody chlorowej. Rozpuszcza się dobrze w eterze, z którym tworzy związek kompleksowy nierozp. w eterze i w wodzie, tak że po dodaniu eteru do wodnego roztworu tworzą się 3 warstwy. Rozpuszcza się również w niższych alkoholach.

Z solami rtęciowymi tworzy żółty osad, w wodzie prawie nierozp. Również sól potasowa i amonowa jest trudno rozp.

Obok kwasu 12-wolframianofosforowego są i inne wolframianofosforowe kwasy [1].

Wymagania techniczne

	ZN-61/MPCh/N-951		MITY 4269-53[2]			B. D. H.	E. Merck	Baker
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.	An. reag.
Zawartość WO_3 min., %			80	80	80			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nierozp.	0,005	0,01	0,002	0,01	0,025	wg przep.	0,005	0,01
2) straty przez prażenie				9—17				
3) chlorki (Cl)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,001	0,005	0,01
4) siarczany (SO_4)	0,02	0,05	0,01	0,02	0,03			0,02
5) azotany (NO_3)	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03	0,002	0,002	0,005
6) metale ciężkie (Pb)	0,002(Fe)	0,005	0,002	0,002	0,005		0,002	0,005
7) żelazo (Fe)			0,002	0,005	nie norm.			0,002
8) amon (NH_4)	0,001	0,005	wg przep.[3]			0,001	0,001	0,005
9) wapń (Ca)			0,01	0,02	0,05			
10) sód (Na)			0,5[4]	0,5[4]	0,5[4]	0,2		
11) potas (K)						0,02		

Otrzymywanie

1) 500 ml 16-proc. $Na_2H_5P(W_2O_7)_6$ wytrząsa się [2] w rozdzielaczu z 100 ml HCl (1,19; cz.) i 200 ml eteru, który uprzednio przemyto wodą, wysuszono, przedestylowano i ochłodzono lodem (podobnie jak HCl), i pozostawia do rozwarstwienia się. Powstają 3 warstwy: górna — eterowa, środkowa — roztwór wodny, dolna — kompleks eterowy tego kwasu. Dolną warstwę odparowuje się na łaźni wodnej (*ostrożnie z ogniem!*). Pojawiające się niebieskie zabarwienie usuwa się, dodając kroplami stęż. H_2O_2. Wydzielone po ochłodzeniu kryształy zawierają do 0,5% Na_2O. Oczyszcza się je przez rozpuszczenie w wodzie i ekstrahowanie eterem (jak wyżej). Otrzymuje się preparat cz. d. a. Wydajność 74%.

2) Do gorącego (wrzącego) [5] roztworu 100 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ w 100 ml wody dodaje się 10 ml 85-proc. H_3PO_4 i 80 ml HCl (1,19). Po ochłodzeniu

[1] P. Gmelin, Nr systematyczny **54** (W), str. 358 i nast.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 296.
[3] 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody i zakwasza 0,1 n HNO_3. Roztwór nie powinien zmętnieć.
[4] Jako Na_2O.
[5] H. Wu: *J. Biol. Chem.* **43**, 189, 197 (1920).

roztworu wydzielają się kryształy soli sodowej, które rozpuszcza się w 120 ml wody i wytrząsa z 70 ml eteru i 40 ml HCl (1,19) (p. metoda 1).

3) 1 kg $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ i 160 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się[1] w 1500 ml wrzącej wody, a następnie stale mieszając dodaje kroplami 800 ml stęż. HCl. Strącanie $H_7P(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O$ zaczyna się, gdy doda się połowę ilości HCl. Po ochłodzeniu dodaje się 600 ml eteru wolnego od substancji redukujących i wstrząsa, aż utworzą się 3 warstwy. Gdyby wydzielił się NaCl, można dodać wody. Dolną warstwę, zawierającą kompleks eterowy, przemywa się kilka razy wodą z dodatkiem takiej ilości eteru, aby utworzyły się 3 warstwy. Do krystalizacji doprowadza się w ten sposób, że eter usuwa się przez przepuszczanie powietrza przez kompleks eterowy. Powietrze nie może zawierać pyłu ani substancji org., gdyż kwas ulega redukcji i niebieszczeje. Redukcję powoduje także ogrzewanie tego związku. Po odsączeniu pozostawia się kryształy na wolnym powietrzu, chroniąc przed pyłem, aż zniknie zapach eteru.

4) 200 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się[2] w 1 l wody, sączy i strąca H_2WO_4 wlewając cienkim strumieniem 160 ml HNO_3 (1,4; cz. d. a.). Odsączony osad przemywa się wodą o temp. 60—75 °C (nie gorętszą!), następnie miesza z gorącą wodą i znowu sączy. Mieszanie z wodą i sączenie powtarza się tak długo, dopóki już nie będzie można wykryć jonów NO_3 w przesączu. Oczyszczony, tzw. aktywny H_2WO_4 natychmiast miesza się z 2 l wody, dodaje 5 g H_3PO_4 (ch. cz.; licząc na kwas 100-proc.). Mieszaninę stale miesza się i ogrzewa do wrzenia przez 6 godz, po czym odparowuje do 1/4 objętości. Gdyby roztwór zabarwił się przy tym na niebiesko, dodaje się kroplami 10-proc. H_2O_2 do odbarwienia się. Gorący roztwór sączy się przez sączek przykryty warstwą aktywnego H_2WO_4 grubości ok. 5 mm. Przesącz odparowuje się do początku krystalizacji, chłodzi i zaraz sączy (gdyż później cała masa może skrzepnąć). Produkt zawiera H_3PO_4. W celu przekrystalizowania 58—60 g preparatu rozpuszcza się w 100 ml wody, sączy, odparowuje i krystalizuje jak poprzednio. Suszy się w temp. 60—70 °C. Wydajność 33%. Czystość: ch. cz. Ług pokrystaliczny można wyzyskać przy następnej syntezie.

Badanie czystości (wg „AnalaR" standards)

1. Roztwór. Roztwór 5 g preparatu w 250 ml wody wolnej od CO_2 powinien być bezbarwny i najwyżej słabo mętny.

2. Chlorki. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, sączy i dodaje 1 ml 5 n HNO_3 i 1 ml 0,25 n $AgNO_3$. Nie powinno być opalescencji.

3. Azotany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml ciepłej wody, dodaje 1 ml roztworu indyga (str. 403), 10 ml H_2SO_4 (1,84) i ogrzewa do wrzenia. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć całkowicie.

4. Sód i potas oznacza się fotometrem płomieniowym.

5. Amon. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 45 ml wody i dodaje 5 ml 5 n NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Żółte zabarwienie nie powinno być ciemniejsze od pojawiającego się po dodaniu 5 ml 5 n NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera do 45 ml wody zawierającej 0,01 mg NH_4^+.

[1] J. C. Bailar, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 132.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 296.

Wolframianokrzemowy kwas

$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$
(wg innych badaczy $H_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$)

(Kwas 12-wolframianokrzemowy)

Acidum siliciowolframicum — Кремневольфрамовая кислота — Silicotungstic acid — Kieselwolframsäure, Wolframsäurekieselsäure, Wolframatokieselsäure

C. cz. 2914,3 (dla bezw. kwasu)
C. cz. 2878,3 (dla bezw. kwasu)

Własności

Duże, bezbarwne, czasem słabożółte kryształy. Zawierają 28 (wg innych badaczy 29) cząsteczek wody [1]. Ogrzane do temp. 36 °C tracą część wody i tworzą kwas 22-wodny, który ogrzany do temp. 250 °C przechodzi w kwas dwuwodny, tracący dopiero powyżej temp. 350 °C ostatnie 2 cząsteczki wody. Dalsze ogrzewanie powoduje rozkład kwasu na SiO_2 i WO_3.

Kwas ten rozpuszcza się dobrze w wodzie oraz w alkoholu i eterze, z którymi tworzy związek kompleksowy.

Zobojętniany w obecności czerwieni chlorofenolowej zachowuje się jak kwas 4-zasadowy. Dodanie 24 równoważników zasady powoduje rozkład kwasu na H_2SiO_3 i odpowiedni wolframian.

Wymagania techniczne

Gatunek	BTY-PY 814-53 [2]		E. Merck	Rosin
	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.	
Zawartość SiO_2, %	1,8—2,35			
Straty przez prażenie, %	15		15	
Największa ilość zanieczyszczeń, %				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,02	0,005	0,010
2) chlorki (Cl)	0,001	0,003	0,001	0,005
3) azotany (NO_3)			0,005	0,01
4) wolframiany			wg przep.	wg przep.
5) siarczany (SO_4)	0,005	0,01	0,005	0,020
6) metale ciężkie (Cu)	0,002	0,005	0,002 [3]	0,005
7) żelazo (Fe)			0,001	

Otrzymywanie

1) 1 kg $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się [4] w 2 l wody i do tego roztworu dodaje się 75 g roztworu szkła wodnego ($d = 1{,}375$). Mieszaninę miesza się energicznie (mechanicznie) i ogrzewa do wrzenia. Równocześnie po kropli wle-

[1] Dane te i następne odnoszą się do wzoru $H_8Si(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O$. Otrzymano też preparaty o znacznie mniejszej liczbie cząsteczek wody. Istnieją też inne kwasy wolframianokrzemowe, p. Gmelin, Nr systematyczny **54**, (W), str. 340 i nast.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 257.

[3] Razem z żelazem, oznaczane jako (Fe).

[4] E. O. North, p. Inorganic Syntheses, t. I, str. 129.

wa się 600 ml HCl (1,18), co wymaga 90 min. Odsącza się niewiele osadu H_2SiO_3 i przesącz chłodzi. Dodaje się jeszcze 400 ml stęż. HCl i znowu chłodzi. Roztwór wytrząsa się z małym nadmiarem [1] eteru i oddziela dolną warstwę, zawierającą kompleks eterowy. Kompleks ten rozpuszcza się w 1 l 3 n HCl i znowu ekstrahuje małym nadmiarem eteru, który uprzednio przemyto NaOH. Kompleks eterowy przelewa się do kolby ssawkowej i szybko usuwa eter przepuszczając (przemyte) powietrze przez mieszaninę ogrzewaną na łaźni wodnej. Gdy pojawią się kryształy na brzegach cieczy, przerywa się przepuszczanie powietrza, a roztwór pozostawia do powolnej krystalizacji lub odparowuje do sucha. Kompleks znowu rozpuszcza się w wodzie i odparowuje do sucha. Czynności te powtarza się, aż zniknie zapach lotnych kwasów. Gdy preparat jest dostatecznie suchy, rozciera się go w moździerzu i suszy do stałego ciężaru w temp. 70 °C. Produkt odpowiada składem wzorowi $H_4Si(W_3O_{10})_4 \cdot 7H_2O$ [2], jest trwały i nie rozpływa się.

2) 100 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (cz.) rozpuszcza się [3] w 300 ml wody i do tego roztworu, mieszając wlewa cienkim strumieniem 260 ml 18-proc. HCl. Strąca się H_2SiO_3. Osad ten przemywa się przez dekantację dopóty, dopóki wody z przemywania nie będą mieć obojętnego odczynu, i sączy.

W 3 l wrzącej wody rozpuszcza się 250 g wolframianu (para wolframianu) amonowego i dodaje odsączony H_2SiO_3 oraz 30 ml 13-proc. HCl (cz.). Mieszaninę miesza się, ogrzewa do wrzenia i zostawia na wrzącej łaźni na 2—3 godz, aż reakcja dobiegnie do końca, co można poznać po tym, że gdy do 5 ml roztworu doda się 1—2 ml HCl (1,12), nie strąca się osad H_2WO_4.

Reagującą mieszaninę odstawia się na 10—12 godz, odsącza nadmiar H_2SiO_3, przemywa osad 2 razy wodą (po 100 ml). Przesącz wraz z wodami z przemywania odparowuje do otrzymania cieczy o gęstości 1,2—1,3 i dodaje 300—350 ml 25-proc. $BaCl_2$ (cz. d. a.). Jeśli sól barowa nie wykrystalizuje od razu, czeka się 1—2 godz. Kryształy soli barowej odsącza się, przemywa wodą dopóty, dopóki nie znikną jony Cl w przesączu, miesza z 250 ml wody i dodaje (ok. 30 ml) 50-proc. H_2SO_4 (ch. cz.) do całkowitego strącenia Ba^{2+}. Po dodaniu 500 ml wody sprawdza się, czy roztwór nie zawiera jonów Ba lub SO_4, i w zależności od wyniku badania dodaje się nieco albo H_2SO_4, albo $Ba(OH)_2$. Roztwór sączy się, osad przemywa, przesącz odparowuje do pojawienia się kryształów i chłodzi do temp. 0 °C. Po kilku godzinach odsącza się kryształy preparatu, rozpuszcza je w 100 ml wody, roztwór sączy, odparowuje i chłodzi do temp. 0 °C. Otrzymuje się 90 g preparatu.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Substancje nierozp. Rozpuszcza się 10 g preparatu w 100 ml gorącej wody, sączy, jeśli jest osad, przemywa go gorącą wodą i suszy w temp. 105 °C. Osadu nie powinno być więcej niż 1,0 mg.

2. Chlorki. Do roztworu 0,5 g preparatu w 20 ml wody dodaje się 0,5 ml HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Ewentualne zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,025 mg Cl^-.

3. Azotany. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 10 ml wody, dodaje 0,05 ml roztworu karminu indygowego (str. 22) i 10 ml H_2SO_4. Niebieskie zabarwienie powinno utrzymać się co najmniej przez minutę.

[1] tzn. dodaje się tyle eteru, aby utworzyły się 3 warstwy.
[2] Albo $H_6Si(W_2O_7)_6 \cdot 5H_2O$.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 258.

4. Siarczany. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 10 ml wody, dodaje 1 ml 1 n HCl i ml 1 n $BaCl_2$. Zmętnienie nie powinno być większe niż w ślepej próbie, do której dodano 0,1 mg SO_4^{-2}.

5. Wolframiany. Do przesączonego roztworu 0,5 g preparatu w 5 ml wody dodaje się 5 kropli HCl. Nie powinno to wpłynąć na klarowność roztworu.

6. Metale ciężkie. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 15 ml 10-proc. NaOH, dodaje 2 ml stęż. NH_4OH i rozcieńcza wodą do 50 ml. Do 10 ml roztworu dodaje sie 3 ml wody siarkowodorowej. Ewentualne zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w ślepej próbie, do której dodano 0,01 mg Pb^{2+}.

Wolframowy bezwodnik

WO_3

(Trójtlenek wolframu)

Acidum wolframicum anhydricum — Вольфрамовый ангидрид, трёхокись вольфрама — Tungsten trioxide, tungstic anhydride — Wolframtrioxyd, Wolframsäureanhydrid

C. cz. 231,85

Własności

Cytrynowożółty proszek o gęstości 7,16 (dane są bardzo rozbieżne od 5,27 do 7,27). Tt. ok. 1470 °C, tw. ok. 1700 °C. Na świetle zielenieje (jeśli zawiera ślady pyłu). Ogrzewany zabarwia się na ciemnopomarańczowo, lecz pierwotne zabarwienie wraca po oziębieniu. Nie rozpuszcza się w wodzie, H_2SO_4, HNO_3, rozc. HCl. Rozpuszczalność WO_3 w stęż. HCl, alkoholowym roztworze HCl i w HF jest o wiele mniejsza niż H_2WO_4. Powoli rozpuszcza się w alkaliach i amoniaku.

Otrzymywanie [1]

Do gorącego roztworu 17 g NaOH w 130 ml wody dodaje się 40 g H_2WO_4 (techn.). Po rozpuszczeniu się kwasu dodaje się roztwór, zawierający 5 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, 15 g NH_4Cl i 8 ml NH_4OH (0,91) w 50 ml wody, w celu strącenia P i As. Po upływie kilku dni sprawdza się, czy strącenie jest całkowite, i w tym celu do próbki cieczy dodaje się nieco roztworu Na_2HPO_4. Powinien zaraz utworzyć się biały osad. Jeśli tak nie jest, do cieczy dodaje się jeszcze nieco roztworu $MgCl_2$. Ciecz sączy się i przesącz wlewa cienkim strumieniem do gorącej mieszaniny złożonej z 55 ml HCl (1,12) i 0,5 ml HNO_3 (1,4). Dodaje się jeszcze 100 ml HCl (1,19), zlewa ciecz znad osadu i osad kilka razy gotuje z wodą. Po odsączeniu osad rozpuszcza się w 30 ml NH_4OH (0,91) i znowu wlewa do mieszaniny HCl i HNO_3, o podanym wyżej składzie. Osad po zdekantowaniu cieczy gotuje się kilka razy z wodą, odsącza, suszy na łaźni wodnej i praży w piecu muflowym do temp. 600—700 °C. Uzyskuje się 20—25 g preparatu (wydajność 80%).

Badanie czystości, p. K. Agte, H. Becker-Rose i G. Heyne. *Z. angew. Chem.* **38**, 1121 (1925).

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 65.

Wolframowy kwas

H_2WO_4

Acidum wolframicum — Вольфрамовая кислота — Tungstic acid — Wolframsäure, Scheelsäure

C. cz. 249,86

Własności

Żółty proszek, przedstawiający się pod mikroskopem jako bezpostaciowy, okazuje się przy badaniu rentgenowskim krystaliczny. Jego gęstość 5,5. Dłużej suszony w temp. 100—110 °C traci 1/2 cząsteczki H_2O, a prażony przechodzi w WO_3. W wodzie bardzo słabo rozpuszczalny, podobnie jak i w H_2SO_4, HNO_3, rozc. HCl; nieco rozpuszcza się w stęż. HCl, dość dobrze w alkoholowym roztworze HCl, a szczególnie dobrze w 40-proc. HF. Rozpuszcza się także dobrze w H_3PO_4 i H_3AsO_4 tworząc z nimi związki kompleksowe.

Istnieje także biały kwas wolframowy $H_2WO_4 \cdot H_2O$.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 2197-43[1] I	GOST 2197-43[1] II	p.odsyłacz[2] Ch. cz.	Baker An. reag.
Zawartość WO_3 (po wyprażeniu), %			99,90	99,0
Wilgoć, %	7—15			
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w rozc. NH_4OH				0,05
2) pozostałość po chlorowodorowaniu	0,10	0,15		
3) tlenki R_2O_3	0,01	0,02	0,010	
4) tlenki glinu (Al_2O_3)			0,010	
5) żelazo (Fe)				0,003
6) tlenek wapnia (CaO)	0,01	0,02	0,030	
7) molibden (Mo)	0,02	0,02	0,003	0,005
8) arsen (As)	0,02	0,02	0,003	0,001
9) fosfor (P)	0,01	0,01	0,003	
10) siarka całkowita (S)	0,02	0,02	0,005	
11) kwas krzemowy (SiO_2)			0,030	
12) metale ciężkie (Pb)			0,000	0,005
13) metale alkaliczne (SO_4)				0,30

Otrzymywanie

1) Do wrzącej [3] mieszaniny, złożonej z 50 ml wody i 40 ml stęż. HNO_3, dodaje się 20 g $CaWO_4$ (cz.). Żółty osad przemywa się 8 razy przez dekantację wodą, zawierającą nieco HCl, a następnie rozpuszcza się w 50 ml stęż. NH_4OH. Po przesączeniu ogrzewa się do wrzenia i strąca H_2WO_4 mieszaniną złożoną z 60 ml wody, 50 ml HNO_3 i 10 ml HCl. Osad przemywa się wodą przez dekantację, odsącza i miesza z wodą tworząc zawiesinę, przez którą co jakiś czas przepuszcza się prąd elektryczny (platynowe elektrody). Po 14 dniach, zlewa się za pomocą syfonu ciecz znad osadu, który odparowuje się na łaźni

[1]) Oznaczanie W p. GOST 2604-44 (stal i surówka, metody analizy chemicznej).
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 248.
[3]) F. Hein i J. Dehnert, p. Brauer, tłum. ros., str. 652.

wodnej i suszy w eksykatorze nad stałym NaOH. Preparat nie zawiera HCl, zawiera jednak więcej wody, niż to odpowiada wzorowi (skład odpowiada wzorowi $WO_3 \cdot 1{,}13\ H_2O$).

2) Zamiast $CaWO_4$ można użyć wolframianu amonowego lub $NaWO_4$. Np. wrzący roztwór [1] zawierający 100 g Na_2WO_4 (cz.) w 250 ml wody wlewa się cienkim strumieniem do gorącej mieszaniny, złożonej z 175 ml stęż. HCl (cz.) i 3,5 ml stęż. HNO_3 (cz.). Mieszaninę silnie miesza się i po 20 min wlewa do 1400 ml gorącej wody. Osad przemywa się dobrze przez dekantację (łatwo adsorbuje), odsącza i suszy w temp. 80 °C.

3) Oczyszczanie technicznego H_2WO_4 p. otrzymywanie WO_3, z tym, że wysuszonego na łaźni wodnej H_2WO_4 nie praży się, lecz suszy dalej w suszarce w temp. 80 °C.

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 248.

Złoto

Au

Aurum — Золото — Gold — Gold

C. cz. 196,97

Własności

Żółty metal, dający się walcować w cienkie arkusiki lub wyciągać w najcieńsze druciki. Przez parowanie w próżni można uzyskać bardzo cienkie warstwy o barwie zależnej od grubości warstwy: od różowej przez czerwoną, fioletową, niebieską i zieloną do żółtej (dla grubości > 4 mμ). W świetle przechodzącym cienkie warstwy złota są barwy zielonej lub niebieskiej.

Złoto krystalizuje w układzie regularnym. Jego gęstość wynosi 19,33. Tt. 1063 °C, tw. ok. 2600 °C [1]. Twardość 2,5—3,0 (skala Mohsa) lub 18,5 (skala Brinella).

Jest metalem szlachetnym, bardzo odpornym na działanie chemiczne. Nie działa na niego powietrze, ani kwasy, jeśli nie zawierają silnych utleniaczy, a w szczególności atomowego chlorowca. Rozpuszcza się w wodzie królewskiej, w niektórych mieszaninach utleniających, zwłaszcza, gdy zawierają atomowy chlorowiec oraz w cyjankach alkalicznych.

Wymagania techniczne

Wg normy radzieckiej GOST 6835-56 odróżnia się 2 gatunki złota:

Gatunek	Zawartość Au %	Największa ilość zanieczyszczeń, %				
		Łącznie, w tym:	Pb	Fe	Sb	Bi
zł 999,9	⩾99,99	0,01	wg wymagań ustalonych z odbiorcą			
zł 999	⩾99,9	0,1	0,003	0,05	0,005	0,005

Analizę złota (i jego stopów) wykonuje się wg GOST 5905-51 i GOST 7980-56.

[1] O. Glemser i H. Sauer (Brauer, t. II, str. 925) podają 2960 °C.

Otrzymywanie

1) Na skalę techniczną czyste złoto otrzymuje się [1] przez elektrolizę. Już po pierwszej elektrolizie można uzyskać złoto o zawartości > 99,98% Au. Zawiera ono jako zanieczyszczenia Ag i Cu (na drugim miejscu po przecinku w %), Pb, Zn i Fe (na czwartym miejscu) oraz platynowce (na 4 i 5 miejscu). Rzadko jako zanieczyszczenia występują Ni, Bi, Se i Te. Po ponownej elektrolizie otrzymuje się złoto „chemicznie czyste" o zawartości co najmniej 99,998% Au. Może ono zawierać Ag, Cu i Fe dopiero na 4 lub 5-tym miejscu po przecinku (w %). Dalsze oczyszczanie p. metoda 2.

2) Złoto o najwyższej czystości otrzymuje się następująco [2]: np. 20 g złota rozpuszcza się w wodzie królewskiej i odparowuje do konsystencji syropu. Dodaje się 20 ml HCl (4 : 1) i odparowuje na łaźni wodnej. Czynności te powtarza się jeszcze 4 razy w celu usunięcia HNO_3. Do pozostałej syropowatej cieczy dodaje się 650 ml wody i miesza dopóty, dopóki wszystko co jest rozpuszczalne, nie rozpuści się. Mieszaninę pozostawia się na 8 dni w atmosferze wolnej od pyłu. Osadu, zawierającego AgCl z niewielką domieszką Au, Pd, SiO_2 itd., po przesączeniu cieczy już nie przerabia się na Au. Z roztworu strąca się Au za pomocą SO_2 i kwasu szczawiowego; SO_2 strąca obok Au także Pd, a Au strącone kwasem szczawiowym zawiera jeszcze Cu, Pb i inne metale. Roztwór Au ogrzewa się więc do temp. 80 °C i przepuszcza SO_2, następnie roztwór ostrożnie zobojętnia się NH_4OH (1 : 1) i pozostawia do następnego dnia. Strącone złoto gąbczaste przemywa się przez dekantację gorącą wodą, ogrzewa przez 4 godz na łaźni wodnej ze stęż. HCl i znowu przemywa gorącą wodą w celu usunięcia HCl.

Złoto znowu rozpuszcza się, strąca, przemywa, gotuje z HCl i przemywa, powtarzając te wszystkie czynności 8 razy, a ich celem jest usunięcie Ag, Cu, Ni, Zn i Pb. Po tych czynnościach otrzymane złoto ługuje się przez 12 godz amoniakiem (1 : 1), przemywa wodą w celu usunięcia NH_3, ogrzewa przez 4 godz z stęż. HNO_3 na łaźni wodnej, dekantuje, dodaje amoniaku (1 : 1) i znowu przemywa wodą.

Tak oczyszczone złoto rozpuszcza się w rozc. wodzie królewskiej, roztwór odparowuje z HCl, rozcieńcza wodą, dekantuje i sączy, a w przesączu strąca Au dodając małymi porcjami (*możliwość pienienia się!*) sproszkowany krystaliczny kwas szczawiowy. Gdyby roztwór zachowywał żółte zabarwienie, zobojętnia się go amoniakiem i dodaje $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, aż roztwór będzie bezbarwny. Otrzymane złoto gąbczaste znowu rozpuszcza się i strąca kwasem szczawiowym, pozbywając się w ten sposób palladu. W końcu Au jeszcze raz rozpuszcza się i strąca za pomocą SO_2, ługuje stęż. HCl, przemywa wodą i amoniakiem usuwając resztki HCl, po czym produkt suszy się w glazurowanej parownicy porcelanowej w temp. 110 °C. Uzyskuje się Au z wydajnością tylko 75—80%, lecz w uzyskanym produkcie nie można spektroskopowo wykryć zanieczyszczenia Cu, Ag, Zn i metalami z grupy platyny.

---

[1]) J. Spanner, p. van Arkel, str. 414—415; Gmelin, Nr systematyczny 62 (Au), str. 346.

[2]) O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 484.

3) W celu otrzymania Au ze stopów [1] złota należy stop dokładnie sproszkować i ogrzewać ze stęż. HCl na łaźni piaskowej, dodając co pewien czas kroplę stęż. HNO_3, aż stop rozpuści się. Roztwór odparowuje się na łaźni wodnej, chroniąc przed dostaniem się pyłu. Gdy próbka cieczy zestala się po ochłodzeniu, rozpuszcza się roztwór w znacznej ilości wody i gdy osad AgCl osiądzie, sączy. Przesącz ogrzewa się i strąca z niego Au za pomocą roztworu $FeCl_2$. Ciecz znad osadu dekantuje się, a osad gotuje z rozc. HCl. Dekantowanie i gotowanie z HCl powtarza się tak długo, dopóki gotujący się (z osadem) HCl nie będzie bezbarwny. Ciecz sączy się i osad stapia w tyglu porcelanowym z boraksem lub saletrą.

4) W celu otrzymania złota w postaci proszku [2] rozpuszcza się 10 g złota w mieszaninie 50 ml 12 m HCl i 13 ml 16 m HNO_3. Mieszaninę najprościej pozostawić w temp. pokojowej dopóty, dopóki złoto się nie rozpuści. Po rozpuszczeniu się złota roztwór odparowuje się zmniejszając jego objętość do 10 ml, dodaje 30 ml stęż. HCl i znowu odparowuje, po czym rozcieńcza się 20 ml wody, sączy przez średniej gęstości tygiel sączący i przemywa kolbkę i sączek małą ilością wody. Przesącz ogrzewa się do wrzenia i dodaje powoli roztwór 10 g hydrochinonu w 100 ml wody. Mieszaninę utrzymuje się przez 1 godz w temp. 90 °C, chłodzi i sączy przez gilzę ekstrakcyjną, którą umieszcza się w aparacie ekstrakcyjnym i ekstrahuje metanolem. Po upływie 15 min od momentu, gdy metanol przepływający przez gilzę będzie bezbarwny, usuwa się gilzę i jej zawartość suszy na powietrzu. Wydajność prawie ilościowa.

5) Złoto koloidalne [3]. 120 ml wody, otrzymanej przez ponowną destylację z użyciem srebrnej chłodnicy, ogrzewa się do wrzenia w zlewce ze szkła jenajskiego i dodaje, ogrzewając, 2,5 ml roztworu 6 g $HAuCl_3 \cdot 3H_2O$ w 1 l wody i 3 do 3,5 ml 0,18 n K_2CO_3. Natychmiast po zagotowaniu się cieczy, mieszając ją energicznie bagietką ze szkła jenajskiego, wlewa się szybko, lecz małymi porcjami 3 do 5 ml roztworu zawierającego 1,3 ml 40-proc. formaliny w 100 ml wody. Po kilku sek, najpóźniej po minucie, zachodzi reakcja i roztwór zabarwia się na ciemnoczerwono. Roztwór gotuje się jeszcze przez pewien czas, aż zniknie zapach HCHO.

Odzyskiwanie Au z resztek [4]

a) z wanien galwanicznych. Do roztworu zawierającego Au wkłada się cylinder z porowatej gliny lub porcelany, napełniony roztworem NaCl. Do roztworu NaCl wkłada się pręt cynkowy, do roztworu złota płytkę mosiężną (miedzianą), którą łączy się z cynkiem za pomocą przewodnika. Ponieważ mosiądz stopniowo rozpuszcza się, elektrodę tę należy zastępować nową. Strącanie Au trwa 3—4 tygodnie. Odsączony osad Au oczyszcza się np. wg metody 3.

b) z wanien fotograficznych (np. z *kąpieli tonująco-utrwalających*). Roztwór alkalizuje się Na_2CO_3, miesza z alkoholowym roztworem aniliny (bierze się 4—5 g aniliny na 1 g Au) i przez 8 godz wystawia na działanie światła słonecznego. Uzyskany osad Au należy oczyścić np. wg metody 3.

---

[1]) P. odsyłacz [2]) na str. 918; Kariakin i Angiełow, str. 153; Vanino, t. I, str. 536.
[2]) B. P. Błock, p. Inorganic Syntheses, t. IV, str. 15.
[3]) Vanino, t. I, str. 538; tam też opisane są i inne metody; Gmelin, Nr systematyczny **62** (Au), str. 354 i nast.
[4]) Vanino, t. I, str. 538.

Złotowy chlorek

$AuCl_3$

Aurum chloratum fuscum — Хлорное золото, хлорид золота(III) — Gold trichloride, auric chloride — Gold(III)-chlorid, Aurichlorid, Chlorgold

C. cz. 303,33

Własności

Rubinowoczerwone, silnie higroskopijne i rozpływające się na wilgotnym powietrzu kryształy o gęstości 3,9 (20 °C). Ogrzewane rozkładają się na AuCl i Cl_2, w temp. poniżej 100 °C bardzo powoli, w wyższych — prędzej. W temp. ok. 250 °C prężność rozkładowa wynosi 1 Atm. Ogrzewane w strumieniu Cl_2 (do temp. 250 °C) sublimują. Ogrzewane zaś w zatopionej rurze pod ciśnieniem 2 Atm chloru topią się w temp. 288 °C na ciecz barwy czarnej.

W wodzie rozpuszczają się bardzo dobrze: w 100 g wody rozpuszcza się 68 g $AuCl_3$. Obojętne roztwory wodne powoli rozkładają się z wydzieleniem Au, kwaśne są trwalsze. $AuCl_3$ rozpuszcza się także w alkoholu, eterze, CS_2, octanie etylowym. Tworzy związki addycyjne, np. z HCl, PCl_5, SCl_4, $SeCl_4$. Przechowuje się w naczyniach szczelnie zamkniętych i chroni przed światłem.

Otrzymywanie

Gazowy Cl_2 przepuszcza się [1] pod ciśnieniem 900—950 mm Hg w temp. 225—250 °C *(najwyżej!)* ponad drobnoziarnistym Au umieszczonym w porcelanowej łódeczce w rurze szklanej. Rura tuż za łódką ma kuliste rozszerzenie z 2 tubusami. Przez górny tubus wypuszcza się nadmiar Cl_2, a przez dolny usuwa się z kulki $AuCl_3$, który tam skondensował się. W ciągu godziny uzyskuje się 0,1—0,2 g $AuCl_3$ w postaci kryształów długości 10 mm.

Badanie czystości [2]

Czysty $AuCl_3$ powinien całkowicie rozpuszczać się w eterze. Jeżeli wydzielają się białe kryształy, preparat zawiera chlorki alkaliczne.

[1] O. Glemser i H. Sauer, p. Brauer, tłum. ros., str. 487.
[2] Gmelin, Nr systematyczny 62 (Au), str. 694.

Żelazawy bromek

$FeBr_2$ $FeBr_2 \cdot 6H_2O$

Ferrum bromatum — Бромистое железо, бромид железа(II) — Ferrous bromide — Eisen (II)-bromid, Eisenbromür

C. cz. 215,66 C. cz. 323,76

Własności

$FeBr_2$ — jasnożółte lub ciemnobrunatne, higroskopijne kryształy o gęstości 4,624 (25 °C) i tt. 684 °C. Rozpuszczalne w wodzie (110 g w temp. 10 °C, 160 g w temp. 60 °C w 100 g H_2O) i w alkoholu. Na powietrzu szybko się utleniają.

$FeBr_2 \cdot 6H_2O$ — bladozielone, rombowe kryształy, rozp. w wodzie i alkoholu.

Wymagania techniczne

Gatunek	GOST 9814-61		
	kryształy	roztwór	
		w zimie	w lecie
Zawartość Br min, %	49,0	31,2	35,2
Br maks., %	—	33,6	38,1
Cl (w stosunku do Br) %	3,0	3,0	3,0
urotropiny w stosunku do roztworu 0,25 %		z gwarancją	

U w a g a: *$FeBr_2$ do otrzymywania Br_2 może zawierać maks. 8% chloru w stosunku do bromu (= 100%).*

Otrzymywanie

1) Do łódeczki [1] z niepolewanej porcelany wsypuje się bardzo czyste, zredukowane wodorem żelazo. Łódeczkę wstawia się do porcelanowej rury ogrzewanej do temp. ok. 800 °C i przepuszcza strumień zupełnie suchego N_2 zmieszanego z gazowym HBr. Bezwodny $FeBr_2$ sublimuje i zbiera się w zim-

[1]) H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 683.

nej części rury, skąd w strumieniu suchego N_2 przenosi się go do szczelnie zamykanego naczynia.

2) Czyste Fe rozpuszcza się [1] w roztworze HBr i roztwór odparowuje w próżni w temp. poniżej 49 °C. Uzyskuje się $FeBr_2 \cdot 6H_2O$. W temp. wyższych od 49 °C krystalizuje $FeBr_2 \cdot 4H_2O$, a powyżej 83 °C — $FeBr_2 \cdot 2H_2O$.

3) Do kolby wsypuje się [2] 100 g proszku Fe i tyle wody, aby przykryła proszek. Z wkraplacza powoli wkrapla się 250 g Br_2, często wstrząsając. Mieszaninę ogrzewa się, odsącza nadmiar Fe i przesącz odparowuje w żelaznej parownicy do otrzymania brunatnej cieczy (zasadowa sól żelazowa). W celu zredukowania soli żelazowej dodaje się 5—10 ml roztworu HBr i znowu ogrzewa. Metaliczne Fe parownicy redukuje sól żelazową i otrzymuje się przezroczystą, zieloną ciecz, którą odparowuje się do pojawienia się warstewki kryształów i chłodzi. Kryształy odsącza się i przechowuje w słoju w atmosferze CO_2.

Żelazawy chlorek

$FeCl_2$ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$

Ferrum chloratum — Хлористое железо, хлорид железа (II) — Ferrous Chloride — Eisen (II)-chlorid, Eisenchlorür

C. cz. 126,75 C. cz. 198,81

Własności

$FeCl_2$ — biały, higroskopijny proszek o $d^{25} = 3{,}162$, tt. 674 °C i tw. 1023 °C. W temp. ok. 700 °C można go przedestylować w strumieniu suchego HCl. Dobrze rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i acetonie, trudno w eterze.

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ — przezroczyste, niebieskozielone, jednoskośne, rozpływające się kryształy o gęstości 1,937. Lekko ogrzane lub przechowywane nad H_2SO_4 tracą 2 cząsteczki wody. Łatwo rozp. w wodzie i alkoholu, trudno w eterze. Na powietrzu utleniają się.

W 100 g wody rozpuszcza [3] się 49,9 g $FeCl_2$ w temp. 0 °C, a 94,2 g w temp. 100 °C.

Wymagania techniczne

	bezw. $FeCl_2$		$FeCl_2 \cdot 4H_2O$				
	TWT/POCh/Tow/2/62		RN-59/MPCh/-1476		GOST 4149-48 [4]		Merck
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zur Anal.
Zawartość głównego składnika., %	99,0	98,0	99,0—102,0	99,0—105,0	99,7	99,7	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje nierozp. w H_2O	0,006	0,02	0,005	0,01	wg przep. [5]		0,005

[1]) H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 683.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 139.
[3]) Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 149.
[4]) Takie same wymagania wg ZN-53/MPCh/BP-33 z tym, że podają zawartość substancji nierozp.. w H_2O : 0,005% (cz.d.a.) lub 0,01% (cz.).
[5]) 20 g preparatu powinno się rozpuszczać bez tworzenia zmętnienia w 20 ml wody zakwaszonej 1 kroplą HCl (1,12).

Gatunek	bezw. $FeCl_2$		$FeCl_2 \cdot 4H_2O$				
	TWT/POCh/Tow/2/62		RN-59/MPCh/-1476		GOST 4149-48		Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	zurAnal.
2) siarczany (SO_4)	0,015	0,03	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01
3) azot ogólny (N)	0,0015	0,003	0,001	0,002			0,001
4) sole żelazowe (Fe)	0,3	0,5	0,2	0,3	0,01	0,02	0,2
5) cynk (Zn)	0,005	0,01	0,003	0,01	0,025	0,05	0,003
6) miedź (Cu)	0,003	0,015	0,002	0,01	0,015	0,03	0,002
7) mangan (Mn)	0,006	0,02	0,005	0,01			0,005
8) arsen (As)	0,0005	0,0006	0,0005	0,0005	0,0002	0,0002	0,0005
9) metale alkaliczne, wapń i magnez (siarczany)	0,06	0,2	0,05	0,1	0,04	0,1	0,05

Otrzymywanie

a) Bezwodny $FeCl_2$

1) Najpierw otrzymuje się [1] bezw. $FeCl_3$ z Fe i Cl_2, następnie Cl_2 wypiera się suchym azotem, po czym przepuszcza się nad preparatem czysty i zupełnie suchy H_2. Redukcja szybko przebiega w temp. 300—350 °C, przy czym zaleca się ogrzewać preparat przesuwając powoli piec elektryczny naprzeciw strumienia H_2. Poniżej temp. 300 °C $FeCl_3$ sublimuje w strumieniu H_2 częściowo bez rozkładu, powyżej temp. 350 °C redukuje się do Fe [2].

2) W porcelanowej [3] rurze, o długości 850 mm i średnicy 30 mm ogrzewa się 100—200 g proszku Fe w strumieniu suchego HCl, którego prędkość stopniowo podwyższa się do 200—250 ml/min. Piec ogrzewa się do temp. 890—900 °C. Produkt reakcji zbiera się w wystającej z pieca części rury (16—20 cm) i w cylindrze szamotowym, do którego wstawiono koniec rury. Co 20—30 min trzeba z rury usuwać kondensat długą łopatką.

b) Uwodniony $FeCl_2$

Do porcelanowej parownicy [3] ustawionej pod wyciągiem i zawierającej 90 ml wody i 135 ml HCl (1,19; cz.), stopniowo dodaje się 50 g wiórów żelaznych (*uwaga na wodór*!). Po chłodzeniu roztwór sączy się i dodawszy kawałek czystego żelaza (żeby zapobiec utlenianiu) odparowuje do początku krystalizacji. Gorący roztwór sączy się przez watę szklaną i przesącz chłodzi [4] mieszając prętem szklanym w celu otrzymania drobniejszych kryształków.

Po kilku godzinach odsącza się kryształy i szybko, w ciągu 10—15 min, suszy rozkładając je cienką warstwą w suszarce ogrzanej do temp. 50 °C, stale śledząc proces suszenia i rozcierając preparat łopatką. Sól przechowuje się w słoju w atmosferze CO_2. Korek należy zalać parafiną. Uzyskuje się 100 g kryształów $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (cz. d. a.).

---

[1]) H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 683.

[2]) Otrzymywanie $FeCl_2$ w wyniku reakcji $FeCl_3$ z C_6H_5Cl, podaje P. Kovalic i N. O. Brace, p. Inorganic Syntheses, t. VI, str. 172.

[3]) Kariakin i Angiełow, str. 149.

[4]) Nie należy chłodzić poniżej temp. 12,3 °C, gdyż wtedy wydzielają się nietrwałe kryształy $FeCl_2 \cdot 6H_2O$. W temp. 72,6 °C wydzielają się kryształy $FeCl_2 \cdot 2H_2O$.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 38 ml wody i 2 ml 25-proc. HCl, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Może go pozostać najwyżej 1 mg.

2. Sole żelazowe. 1 g preparatu rozpuszcza się w wygotowanej i ochłodzonej bez dostępu powietrza wodzie i rozcieńcza do 100 ml. Do 5 ml tego roztworu dodaje się 10 ml wody, 1 ml 25-proc. HCl i 2 ml 5-proc. NH_4SCN. Czerwone zabarwienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $1 \cdot 10^{-4}$ g Fe^{3+}.

3. Siarczany. 4 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody, dodaje 7 ml HNO_3 (1,30), ogrzewa do wrzenia dopóty, dopóki sól się nie utleni, rozcieńcza 25 ml wrzącej wody, dodaje 25 ml 10-proc. NH_4OH, gotuje na płytce grzejnej, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. Przesącz służy także do próby 8 (roztwór R).

25 ml roztworu R i 0,1 g bezw. Na_2CO_3 odparowuje się do sucha, praży w celu usunięcia soli amonowych, osad rozpuszcza w 20 ml wody i sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się 1 ml perhydrolu, odparowuje do sucha, dodaje 2 ml 25-proc. HCl, ponownie odparowuje do sucha, ogrzewa przez 30 min w temp. 105 °C, chłodzi, rozpuszcza w 20 ml wody, zobojętnia (jeśli potrzeba), dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Dla porównania odparowuje się do sucha: 0,1 g bezw. Na_2CO_3, 1 ml perhydrolu i 2 ml HCl, osad suszy się przez 30 min w temp. 105 °C, rozpuszcza w 15 ml wody, zobojętnia, dodaje $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}, rozcieńcza do 20 ml i dodaje HCl i $BaCl_2$. Roztwór kontrolny powinien być bardziej mętny.

4. Azot całkowity. Z 1 g preparatu wykonuje się próbę tak samo jak np. z 2 g KCl (str. 564) z tym, że do próby kontrolnej bierze się 2 razy mniej NO_3^-.

5. Cynk. Przyrządza się 2 roztwory zawierające po 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje po 0,4 ml 30-proc. H_2O_2, miesza i postępuje dalej, jak ze solą Mohra (str. 18), zaczynając od wyrazów „wprowadza się H_2S, dopóty...", z tym, że zmętnienie obserwuje się nie po 5, lecz po 15 min i że do roztworu kontrolnego dodaje się 2 razy mniej Zn^{2+} ($3 \cdot 10^{-5}$ g).

6. Miedź. P. badanie soli Mohra (str. 18).

7. Mangan. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 10 ml perhydrolu i postępuje dalej jak ze solą Mohra (str. 19), że do próby kontrolnej bierze się 2 razy mniej Mn^{2+} czyli $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g.

8. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 50 ml roztworu R (p. próba 3) odparowuje się do sucha z 0,5 ml H_2SO_4 (1,84). Osadu po wyprażeniu powinno być mniej niż 1 mg.

9. Arsen. W aparacie Marsha wywiązuje się H_2 przez działanie 20-proc. H_2SO_4 na 20 g Zn w granulkach, po czym wlewa roztwór 1 g preparatu w 10 ml wody. Nalot As obserwowany po 1 godz w rurce redukcyjnej powinien być mniejszy niż w próbie tak samo wykonanej z $5 \cdot 10^{-6}$ g As zamiast preparatu.

Żelazawy siarczan

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Ferrum sulfuricum oxydulatum — Сернокислое закисное железо, сульфат железа (II) — Ferrous sulphate (sulfate), green (albo iron) vitriol — Eisen(II)-sulfat, Eisenvitriol, grüner Vitriol

C. cz. 278,02

Własności

Niebieskawozielone, jednoskośne kryształy o gęstości 1,898. Na powietrzu wietrzejąc rozsypują się na biały proszek. Na wilgotnym powietrzu pokry-

wają się brunatnożółtą warstewką zasadowego siarczanu żelazowego. Ogrzewane do temp. 80 °C tracą 5 cząsteczek H_2O, do temp. 100 °C — 6, a ostatnią cząsteczką tracą dopiero w temp. 300 °C. Powyżej tej temp. następuje rozkład $2FeSO_4 \longrightarrow (FeO)_2SO_4 + SO_2$. Rozpuszczają się w wodzie i glicerynie, nie rozpuszczają w alkoholu.

Bezw. $FeSO_4$ jest białym, higroskopijnym proszkiem.

Roztwór nasycony w 100 g wody zawiera

w temp., °C	0	20	40	56,6	80
$FeSO_4$, g	15,65	26,6	40,3	54,6	43,8

Z roztworów wodnych [1] powyżej temp. 56,6 °C krystalizuje się sól czterowodna, a powyżej temp. 64,4 °C sól jednowodna. Z przesyconych roztworów $FeSO_4$ po zaszczepieniu kryształami $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (rombowymi) krystalizuje sól rombowa, kryształy zaś $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (trójskośne) powodują wydzielanie się kryształów trójskośnych pięciowodnych.

Wymagania techniczne dla $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Gatunek	PN-/C-80261[2])[3]			B. D. H.	E. Merck
	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zur Anal.
Zawartość $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ min., %	99	98	95	99	
pH 5-proc. roztworu, min.				3,7	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:					
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,02		0,005
2) wolny kwas (H_2SO_4)					0,05
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,005	0,0005	0,0005
4) azot ogólny (N)					0,001
5) fosforany (PO_4)				0,001	0,001
6) miedź (Cu)	0,002	0,005	0,01	0,002	0,001
7) cynk (Zn)	0,005	0,01	0,02	0,02	0,002
8) mangan (Mn)	0,025	0,025	0,05	0,03	0,025
9) ołów (Pb)				0,0025	
10) sole żelazowe (Fe)	0,005	0,005	0,03	0,025	0,02
11) arsen (As)	0,00002		0,00005	0,00005	0,00005
12) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,05	0,1	0,2	0,15	0,04

Otrzymywanie [4]

1) W 15—20-proc. H_2SO_4 rozpuszcza się Fe w postaci drutu lub wiórów, ogrzewa, aż Fe przestanie rozpuszczać się, sączy do kolby, dodaje H_2SO_4 do odczynu kwaśnego (wobec Kongo), chłodzi, nasyca H_2S i zatkawszy kolbę korkiem pozostawia na 2—3 dni. Ciecz ogrzewa się na łaźni wodnej, sączy,

[1]) Gęstość (d^{18}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 150.

[2]) Wymagania wg GOST 4148-48 są zgodne z PN z tym jednak, że nie normują zawartości Fe^{3+} i Mn.

[3]) Wg ZN-60/MPCh/N-896 dla $FeSO_4 \cdot H_2O$ (cz.), zawartość $FeSO_4$ powinna wynosić co najmniej 80,0%, a poszczególnych zanieczyszczeń może być do 2 razy więcej niż w preparacie $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (cz.) wg normy PN.

[4]) Kariakin i Angiełow, str. 146.

przesącz przelewa do kolby destylacyjnej i odparowuje do połowy objętości w strumieniu CO_2 wolnego od O_2, po czym krystalizuje w atmosferze CO_2.

Następnego dnia zlewa się ług znad osadu kryształów, które przemywa się najpierw wodą, następnie alkoholem i możliwie szybko suszy w temp. 30 °C na arkuszu bibuły do sączenia. Duże kryształy rozgniata się w moździerzu i otrzymany proszek wyciska bibułą. Otrzymuje się preparat cz. d. a.

2) Techn. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszcza się w wodzie, zakwasza H_2SO_4 do odczynu kwaśnego (czerwień Kongo) i pozostawia na kilka dni bez dostępu powietrza z kawałkami żelaza lub FeS w celu usunięcia Cu i zredukowania Fe^{3+}. Następnie ciecz nasyca się H_2S, pozostawia na kilka dni, ogrzewa i sączy. Do przesączu dodaje się nieco metalicznego Fe, odparowuje do gęstości 1,34, ponownie sączy i pozostawia na dobę do krystalizacji w temp. nie przekraczającej 18 °C lub strąca kryształy $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ alkoholem (p. metoda 3). Otrzymuje się preparat cz.

3) W celu otrzymania preparatu prawie nie zawierającego Fe^{3+} i trwałego na powietrzu dodaje się 3 obj. alkoholu do stężonego roztworu $FeSO_4$. Osad szybko odsącza się, przemywa alkoholem i suszy na bibule filtracyjnej w temp. pokojowej, aż zniknie zapach alkoholu. Zawartość H_2O w preparacie jest nieco mniejsza od obliczonej teoretycznie.

4. Bezw. $FeSO_4$ otrzymuje się przez ogrzewanie $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ w strumieniu H_2 najpierw do temp. 70 °C, następnie do temp. 150—200 °C i w końcu do temp. 250 °C.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. 0,5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml świeżo wygotowanej i ochłodzonej wody, dodaje 20 ml 16-proc. H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,027802 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

2. Substancje nierozp. 2 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, dodaje 1 ml 16-proc. H_2SO_4, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Osadu może być najwyżej 1 mg.

3. Sole żelazowe. 5 g preparatu ogrzewając rozpuszcza się w 10 ml 16-proc H_2SO_4 i 20 ml wody, chłodzi, dodaje 0,5 g KJ i pozostawia na 1 godz w ciemności, w naczyniu zamkniętym. Wydzielony J_2 oznacza się 0,01 n $Na_2S_2O_3$. Powinno się zużyć mniej niż 1,80 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$.

4. Wolny kwas. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wygotowanej wody i dodaje 5 kropli oranżu metylowego. Do zmiany barwy powinno się zużyć mniej niż 0,5 ml 0,1 n NaOH. Do porównania służy roztwór 5 g preparatu w 50 ml wody.

5. Chlorki. 4 g preparatu rozpuszcza się w 120 ml wody, dodaje 10 ml 10-proc. NH_4OH, ponownie zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 150 ml i sączy. 75 ml przesączu stęża się do 25 ml, sączy, jeśli potrzeba, i dodaje 5 ml 9-proc HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie tak samo wykonanej, lecz z $2 \cdot 10^{-5}$ g Cl^- zamiast preparatu.

6. Fosforany. 5 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, ogrzewa do wrzenia z 3 ml 9-proc. HNO_3 i 10 ml 30-proc. H_2O_2, po utlenieniu Fe^{2+} rozcieńcza do 25 ml, dodaje 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (str. 4), przez 5 godz utrzymuje w temp. 40—45 °C i sączy. Osadu po przemyciu powinno być mniej niż w próbie tak samo wykonanej z $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-} zamiast preparatu.

7. Azot całkowity. Jak w przypadku $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

8. Cynk. Przyrządza się 2 roztwory zawierające po 1 g preparatu w 20 ml wody i po 0,25 ml 32,5-proc. CH_3COOH i postępuje dalej jak z solą Mohra (str. 18) zaczynając od wyrazów „wprowadza się H_2S" z tym, że do roztworu kontrolnego dodaje się $2 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+} (a nie $6 \cdot 10^{-5}$ g).

9. Miedź. Jak w przypadku soli Mohra (str.18).

10. Mangan. 1 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 2,5 ml HNO_3 (1,30), ogrzewa do wrzenia i rozcieńcza do 150 ml postępując dalej jak ze solą Mohra (str. 19) z tym, że do odparowywania bierze się nie 100 ml przesączu, lecz 40 ml i osad odparowuje 3 razy z 2. ml HNO_3, a nie z 5 ml. Inne szczegóły oznaczania bez zmian..

11. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, dodaje 5 ml HNO_3 (1,30), gotuje przez kilka minut, dodaje 35 ml 10-proc. NH_4OH, chłodzi, rozcieńcza do 130 ml i sączy. 65 ml przesączu odparowuje się do sucha, dodaje 0,5 ml H_2SO_4 (1,84), ogrzewa i praży do stałego ciężaru. Osadu powinno być mniej niż 1 mg.

12. Arsen. Bada się jak w przypadku $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ z tym, że do oznaczania bierze się roztwór 10 g preparatu w 50 ml wody.

Żelazawy siarczek

FeS

Ferrum sulfuratum — Сернистое железо, сульфид железа (II) — Ferrous sulphide (sulfide) — Eisen (II)-sulfid, Eisenmonosulfid

C. cz. 87,911

Własności

Techn. FeS zawiera nadmiar Fe i znajduje się w handlu w postaci szaroczarnych kawałków lub płytek. Czysty, krystaliczny FeS jest barwy jasnobrunatnej. Gęstość 4,84, tt. 1195 °C. W wodzie nierozp. (0,6 mg w 100 g wody w temp. 18 °C); rozpuszcza się w rozc. kwasach z wydzieleniem H_2S.

Wymagania techniczne

Wg TY-87-52 [1] techn. preparat powinien zawierać co najmniej 67% FeS i znajdować się w kawałkach o masie najwyżej 1 kg.

Otrzymywanie [2]

1) Techn. FeS otrzymuje się następująco: Do tygla o wysokości 10 cm i średnicy 6—7 cm wsypuje się 150 g drobno pociętej blachy żelaznej. Tygiel ustawia się na gwiaździstej, glinianej podstawie w większym tyglu bez dna. Pomiędzy ścianami tygli powinien być odstęp 25 do 30 mm. Zewnętrzny tygiel przykrywa się azbestowym stożkiem z otworem u góry o średnicy ok. 45 mm.

Tygiel ogrzewa się palnikiem dmuchawkowym tak, aby płomień obejmował cały tygiel wewnętrzny i wychodził przez otwór w stożku. Ogrzewa się żelazo do temp. jasnoczerwonego żaru i przez otwór w stożku wrzuca kawałeczki siarki wielkości orzecha laskowego. Każdy następny kawałek S wrzuca się, gdy poprzedni przereaguje. Łącznie wrzuca się ok. 75 g S. Ciekły

[1]) Kariakin i Angiełow, str. 143.
[2]) Kariakin i Angiełow, str. 144.

FeS, zawierający nadmiar Fe, wylewa się na masywną płytę żelazną, na której krzepnie.

Ponieważ tygiel przy ponownym ogrzewaniu zwykle pęka, dlatego gorący tygiel wykorzystuje się do następnej porcji FeS.

Uzyskuje się ok. 210 g produktu.

2) Otrzymywanie FeS z pirytu. Do tygla w urządzeniu opisanym w metodzie 1 wsypuje się 100 g pirytu FeS_2 w małych kawałkach, a na wierzch 70 g drobno pociętej blachy żelaznej. Stożek azbestowy tak się dobiera, aby płomień palnika odbijał się od niego do wnętrza tygla. W tych warunkach najpierw ogrzewa się Fe, z którym reaguje S, wydzielająca się z FeS_2. Powstający FeS ścieka na dno tygla Dalej postępuje się jak w metodzie 1.

3) Czysty FeS. 35 g proszku Fe ogrzewa się z 30 g S (cz.) w porcelanowym tyglu tak długo, dopóki nie zacznie się reakcja. Produkt proszkuje się i równą warstwą układa w porcelanowej rurze. Przez rurę przepuszcza się H_2 o zawartości 10—15% H_2S. Gaz ten uprzednio suszy się za pomocą $CaCl_2$. Gdy wyprze się powietrze z rury, ogrzewa się ją do temp. 950—1050 °C. Po upływie 3—4 godz przerywa się ogrzewanie i dopływ H_2 z H_2S i rurę chłodzi w strumieniu N_2, który uprzednio oczyszcza się, przepuszczając przez roztwór $CrSO_4$, amoniakalny roztwór NH_4Cl ze spiralkami z drutu Cu i susząc za pomocą stęż. H_2SO_4. Po ochłodzeniu wypycha się spieczoną masę z rurki. Skład preparatu odpowiada (w granicach błędu analizy) wzorowi FeS.

Badanie czystości (wg Rosina)

Zawartość FeS. 0,2 g sproszkowanego preparatu wsypuje się do kolby destylacyjnej zawierającej 2 g $NaHCO_3$. Kolba zaopatrzona jest we wkraplacz i chłodnicę, której koniec sięga do roztworu 1 g $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ w 50 ml wody, do którego następnie dodano 20 ml stęż. NH_4OH. Przez wkraplacz wlewa się mieszaninę 20 ml stęż. HCl i 30 ml wody i oddestylowuje ok. 35 ml cieczy z kolby. Odsącza się żółty osad CdS i przemywa wodą, aż woda z przemywania będzie mieć odczyn obojętny. Sączek z osadem przenosi się do kolby z doszlifowanym korkiem, dodaje 50 ml 0,1 n J_2, następnie 10 ml stęż. HCl, zamyka kolbę i pozostawia na 30 min. wstrząsając co pewien czas. Dodaje się 50 ml wody i nadmiar J_2 miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ dodając skrobi przy końcu miareczkowania. 1 ml 0,1 n J_2 = = 0,004396 g FeS.

Żelazo metaliczne

Fe

Ferrum — Железо — Iron — Eisen

C. at. 55,847 ± 0,003

Własności

Srebrzysto-biały, twardy (4,5), ciągliwy i kowalny metal. W stanie sproszkowanym jest barwy szarej. Gęstość 7,86, tt. 1535 °C. Krystalizuje w układzie regularnym, lecz w 2 różnych postaciach w zależności od temp.: do 906 °C i powyżej 1401 °C jako α-Fe, a między temp. 906 i 1401 °C jako γ-Fe. Do temp. 768 °C wykazuje własności magnetyczne.

Czyste Fe nie zmienia się w suchym powietrzu, lecz na wilgotnym rdzewieje. Rozpuszcza się w rozc. kwasach mineralnych. Atakują je i kwasy org. Nie rozpuszcza się w zimnych stęż. HNO_3 i H_2SO_4 (pasywacja), rozpuszcza w gorących.

Wymagania techniczne dla Fe zredukowanego wodorem

	ZN-63/MPCh/N-987		BTY-ИРЕА [1]		B. D. H.	Merck	Rosin
Gatunek	Cz. d a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz	zur Anal.	
Zawartość Fe metalicznego, %	95,0	90,0	90	85	95	93	93
Zawartość Fe ogólna						96,6	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:							
1) substancje rozp. w H_2O	0,02	0,05	0,05	0,1		0,01	0,05
2) substancje nierozp. w H_2SO_4	0,1	0,3	0,1	0,5	2	0,1	0,5
3) siarka ogólna (S)	0,02	0,05	0,03	0,05		0,05	0,02
4) azot ogólny (N)	0,005	0,01	0,003	0,006	0,02	0,003	0,003
5) węgiel (C)			0,01	0,01			
6) miedź (Cu)	0,002	0,005				0,002	
7) cynk (Zn)	0,003	0,005				0,005	
8) mangan (Mn)	0,03	0,05				0,05	
9) arsen (As)	0,0001	0,0005	0,0005	0,0015	0,001	$5 \cdot 10^{-5}$	
10) substancje niestrącalne NH_4OH			0,3	1,1			
11) ołów (Pb)	0,001	0,002					

Otrzymywanie

1) Przez elektrolizę[2]. Elektrolizuje się roztwór zawierający w 1 l ok. 800 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ i 1,5—2,0 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ lub 0,1 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Roztwór nie powinien zawierać SO_4^{2-}, a żelaza (Fe^{3+}) najwyżej 0,05%. Stężenie wolnego HCl powinno odpowiadać roztworowi 0,01—0,02 n. Temp. roztworu co najmniej 90 °C. Anodą jest możliwie czyste Fe, owinięte azbestowym woreczkiem, katodą zaś pasek stali V2A. Aby łatwo można było od niej oddzielić wydzielone Fe, należy ją najpierw wypolerować do silnego połysku, następnie odtłuścić w alkalicznym roztworze KCN, przemyć wodą i zanurzyć pod prądem do kąpieli z $FeCl_2$. Gęstość prądu katodowego: 10—15 A/dcm². Jeśli stosuje się większą gęstość (do 30 A/dcm²), należy elektrolit stale przepompowywać, sączyć i następnie podgrzewać. Oprócz tego należy stale dbać o to, aby stężenie HCl było 0,01 do 0,02 n.

Wydzielone α-Fe zawiera H, którego można się pozbyć ogrzewając metal w próżni do temp. 950 °C. Nie zawiera Al czy Cr, wolne jest od C i Si, a jeśli elektrolit był odpowiednio czysty, to nie zawiera i innych metali.

2) Przez redukcję wodorem [2] [3]. $Fe(OH)_3$ wysuszony w temp. 120 °C i roztarty na proszek rozmieszcza się cienką warstwą w rurce porcelanowej lub z trudno topliwego szkła i redukuje suchym H_2 stopniowo podwyższając temperaturę. Preparaty otrzymane w temp. poniżej 550 °C są piroforyczne (zapa-

[1] Kariakin i Angiełow, str. 134.
[2] H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 682.
[3] Kariakin i Angiełow, str. 135.

lają się na powietrzu), zwykle więc ogrzewa się do temp. 700 °C. Gdy przestanie wydzielać się H_2O, przestaje się ogrzewać i chłodzi rurę w strumieniu H_2. Zawartość wodoru w ochłodzonym preparacie jest znikomo mała.

Można także redukować Fe_2O_3, lecz w tym przypadku trzeba ogrzewać do wyższej temp. (1050—1100 °C), aby preparat nie zawierał O.

3) Przez termiczny rozkład $Fe(CO)_5$. Szczegóły p. odsyłacz [1].

Badanie czystości (wg Rosina)

a) Żelaza redukowanego wodorem [2]

1. Zawartość Fe. Do 1 g preparatu w kolbie miarowej dodaje się 10 g sproszkowanego $HgCl_2$ i 50 ml wody i gotuje przez 5 min, często wstrząsając. Chłodzi się, rozcieńcza do 200 ml wodą świeżo przegotowaną i ochłodzoną i sączy. Do 50 ml przesączu od razu dodaje się 15 ml 10-proc. H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ = 0,005585 g Fe. (Reakcja: $Fe + 2\,HgCl_2 = FeCl_2 + Hg_2Cl_2$).

2. Substancje nierozp. w H_2SO_4. Do 1 g preparatu dodaje się 25 ml 10-proc. H_2SO_4 i ogrzewa na łaźni wodnej, aż ustanie wydzielanie się H_2. Sączy się, osad przemywa ok. 2-proc. H_2SO_4, potem wodą i suszy w temp. 105 °C. Nie powinno go być więcej niż 5,0 mg.

3. Substancje rozp. w wodzie. 5 g preparatu wstrząsa się przez 10 min z 50 ml wody i sączy. 30 ml przesączu odparowuje się i suszy w temp. 105 °C. Osadu powinno być mniej niż 1,5 mg.

4. Azot ogólny. Do 2 ml H_2SO_4 i 30 ml wody w kolbie destylacyjnej dodaje się małymi porcjami 1,5 g preparatu, chłodzi, dodaje 20 ml wody i 15 ml 30-proc. NaOH i powoli oddestylowuje ok. 40 ml cieczy do odbieralnika zawierającego 5 ml wody i 0,1 ml 1 n HCl. Do destylatu dodaje się 1 ml 10-proc. NaOH i 2 ml odczynnika Nesslera. Zabarwienie nie powinno być ciemniejsze niż w próbie tak sami wykonanej z 0,5 g preparatu i 0,12 mg NH_4Cl (0,03 mg N).

5. Siarczki. 20 ml 10-proc. H_2SO_4 dodaje się do 1 g preparatu w butelce poj. 150 ml. Wydzielający się H_2 powinien być prawie bezwonny i nie powodować ściemnienia wilgotnego papierka ołowiawego w ciągu 2 min.

b) Drutu żelaznego (do manganometrii)

1. Zawartość Fe. Odważa się ok. 0,2 g preparatu, umieszcza w wysokiej zlewce, dodaje małymi porcjami 20 ml 10-proc. H_2SO_4 przykrywając zlewkę szkiełkiem zegarkowym, po ustaniu reakcji odparowuje do sucha, osad rozpuszcza ogrzewając z 30 ml 10-proc. HCl, roztwór przenosi ilościowo za pomocą wody do kolbki, chłodzi do temp. pokojowej i rozcieńcza do 100 ml. Dodaje się 3 g KJ, kolbkę zamyka i przez 30 min trzyma w ciemności. Dodaje się 50 ml zimnej wody i miareczkuje J_2 za pomocą 0,1 n $Na_2S_2O_3$ używając skrobi przy końcu miareczkowania. Wykonuje się ślepą próbą z 30 ml 10-proc. HCl i 3 g KJ w tej tamej objętości roztworu. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,005585 g Fe. Badana próbka powinna zawierać co najmniej 99,8% Fe.

2. Substancja nierozp. w H_2SO_4. Do 5 g preparatu dodaje się mieszaninę złożoną z 8 ml H_2SO_4 i 59 ml wody i postępuje dalej jak w próbie a) 2. Osadu nie powinno być więcej niż 4,0 mg, czyli 0,080%.

---

[1] R. Fricke i R. Wagner, p. Brauer, tłum. ros., str. 742.

[2] Merck podaje przepisy badania w wyd. 4. P. także Farmakopea Polska III, str. 236.

Żelazowy azotan

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Ferrum nitricum oxydatum — Азотнокислое окисное железо, нитрат железа (II) — Ferric nitrate — Eisen (III)-nitrat

C. cz. 404,00

Własności

Bezbarwne lub jasnofioletowe, jednoskośne, higroskopijne kryształy o gęstości 1,684, topiące się w temp. 47,2 °C w swojej wodzie krystalizacyjnej, rozkładające się z wydzieleniem HNO_3 po ogrzaniu powyżej temp. 50 °C. Dobrze rozp. w wodzie (87,2 g w 100 g H_2O w temp. 25 °C) i w alkoholu, słabo rozp. w stęż. HNO_3. Na skutek hydrolizy roztwory wodne są brunatne. Zabarwienie to znika po dodaniu HNO_3.

Gęstość roztworów wodnych w zależności od stężenia $Fe(NO_3)_3$ jest następująca

% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}	% wag.	d^{18}
1	1,0065	6	1,0468	12	1,0980	18	1,1551
2	1,0144	8	1,0636	14	1,1172	20	1,1748
4	1,0304	10	1,0810	16	1,1359	25	1,2281

Wymagania techniczne

Gatunek	ZN-54/MPCh/05-210[1]		B. D. H.	E. Merck
	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	zur Anal.
Zawartość Fe min., %	13,6	13,6	98[2]	
Największa ilość zanieczyszczeń, %:				
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01		0,005
2) chlorki (Cl)	0,001	0,002	0,01	0,0005
3) siarczany (SO_4)	0,01	0,02	0,02	0,005
4) fosforany (PO_4)				0,005
5) wolny kwas (HNO_3)				0,22
6) metale ciężkie (Cu)	0,001	0,005		0,001
7) sole żelazawe (Fe)			0,01	0,002
8) mangan (Mn)			0,02	0,0008
9) arsen (As)				0,00025
10) cynk (Zn)	0,001	0,003		0,0015
11) metale alkaliczne, wapń i magnez (siarczany)	0,05	0,1		0,1

Otrzymywanie [3]

Do kolby o 2 szyjkach poj. 1 l, ustawionej na łaźni wodnej, wlewa się 120 ml wody i 330 ml HNO_3 (1,38; ch. cz.). Kolba zaopatrzona jest w chłodnicę zwrotną, którą poprzez 2 duże płuczki, zawierające po 60 ml HNO_3 (ch. cz.), łączy się z pompą wodną. Druga szyjka, zatkana korkiem z rurką

[1] Wymagania wg GOST 4111-48 są podobne z tym, że w preparacie gatunku cz. zawartość metali ciężkich może wynosić najwyżej 0,003%.

[2] W przeliczeniu na $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (czyli 13,55% Fe).

[3] Kariakin i Angiełow, str. 136.

sięgającą prawie powierzchni cieczy, służy do wprowadzania Fe. Kolbę ogrzewa się do temp. 40—50 °C i wprowadza małymi porcjami, w ciągu 2—2,5 godz 60 g wiórów Fe. Wydzielające się tlenki azotu rozpuszczają się w płuczkach z HNO_3.

Po rozpuszczeniu się Fe, ciecz sączy się do porcelanowej parownicy, odparowuje do utworzenia się powierzchniowej, grubej warstewki kryształów i z płuczek wlewa 225 ml HNO_3 nasyconego tlenkami azotu. Mieszaninę miesza się grubym prętem szklanym, rozgniatając przylegającą do ścian warstewkę kryształów. Parownicę przykrywa się szkiełkiem zegarkowym i pozostawia w temp. poniżej 0 °C do krystalizacji. Gdyby do następnego dnia nie pojawiły się kryształy, dodaje się kryształy gotowego preparatu i czeka jeszcze 3—4 godz. Zlewa się ług pokrystaliczny znad kryształów, kryształy odsącza, kilka razy przemywa małymi ilościami 20-proc. HNO_3 (łącznie 25—30 ml) i po odsączeniu przechowuje w słoju szczelnie zamkniętym (i zaparafinowanym).

Do otrzymywania drugiej porcji preparatu można użyć ługu pokrystalicznego zamiast HNO_3 nasyconego tlenkami azotu.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Zawartość $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. 10 g preparatu rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 100 ml. 10 ml roztworu odparowuje się z 5 ml 16-proc. H_2SO_4 do sucha na łaźni piaskowej, osad rozpuszcza w 50 ml wody i 5 ml 25-proc. HCl, dodaje 3 g KJ i pozostawia na 1 godz w zamkniętym naczyniu. Wydzielony J_2 miareczkuje się 0,1 n $Na_2S_2O_3$ dodając przy końcu skrobi. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 = 0{,}040400$ g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

2. Substancje nierozp. 20 g preparatu rozpuszcza się w 200 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Powinno pozostać mniej niż 1 mg osadu.

3. Wolny kwas. 6 g KF rozpuszcza się w platynowej parownicy w 25 ml wody, dodaje 3 krople fenoloftaleiny i zobojętnia 0,1 n HCl lub NaOH. Oddzielnie rozpuszcza się 2 g preparatu w 15 ml wody, oba roztwory miesza powoli ze sobą, rozcieńcza do 50 ml, pozostawia na 3 godz i sączy przez suchy sączek. 25 ml przesączu po dodaniu 0,35 ml 0,1 n NaOH powinno się wyraźnie zabarwić na czerwono.

4. Sole żelazawe. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody i dodaje 0,5 ml 25-proc. HCl i 0,05 ml świeżo przyrządzonego 5-proc. $K_3Fe(CN)_6$. W ciągu 10 min nie powinno być niebieskawego zabarwienia.

5. Chlorki. 2 g preparatu rozpuszcza się w 23 ml wody i dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3 i 1 ml 0,1 n $AgNO_3$. Zmętnienie powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $1 \cdot 10^{-5}$ g Cl^-.

6. Siarczany. 2 g preparatu rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 10 ml 10-proc. NH_4OH, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 50 ml i sączy. 25 ml przesączu stęża się do 15 ml, zobojętnia 25-proc. HCl, rozcieńcza do 20 ml, dodaje 0,3 ml HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$ i pozostawia na 2 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

7. Fosforany. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 2 ml 9-proc. HNO_3 i 5 ml roztworu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (str. 4), zostawia na 5 godz w temp. 40—45 °C, osad odsącza i przemywa. Powinno go być mniej niż w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ g PO_4^{3-}.

8. Cynk. Przez 2 roztwory zawierające po 2 g preparatu w 20 ml wody przepuszcza się H_2S dopóty, dopóki nie zredukuje się Fe^{3+}. Dalej postępuje się jak z solą Mohra (str. 18) zaczynając od wyrazu „Po 24 godz" z tym, że zabarwienie obserwuje się po 15 min (a nie po 5) i że do próby kontrolnej bierze się $3 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+} (a nie $6 \cdot 10^{-5}$).

9. Miedź. P. badanie soli Mohra (str. 18).

10. Mangan. 4 g preparatu rozpuszcza się w 300 ml wody, dodaje nasyconego roztworu Na_2CO_3 do pojawienia się trwałego zmętnienia, które usuwa się kilkoma kroplami 25-proc. HCl, dodaje 20 g $NaCH_3COO$, rozcieńcza do 400 ml, stale mieszając zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 400 ml i sączy. 300 ml przesączu odparowuje się do sucha, osad 3 razy odparowuje do sucha z 10 ml HNO_3 (1,40), przez 10 min ogrzewa na łaźni piaskowej, osad rozpuszcza w 15 ml wody, dodaje 10 ml 9-proc. HNO_3 i 0,5 g $NaBiO_3$, wstrząsa, pozostawia na 5 min i sączy. Czerwone zabarwienie roztworu powinno być słabsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ g Mn^{2+}.

11. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 5 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody, zagotowuje, dodaje 25 ml 10-proc. NH_4OH i 20 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. 20 ml przesączu odparowuje się do sucha i osad praży z 0,5 ml H_2SO_4 (1,84). Osadu powinno pozostać mniej niż 1 mg.

12. Arsen. Bada się jak $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (str. 924) biorąc 2 g preparatu.

Żelazowy bromek

$FeBr_3 \cdot 6H_2O$

Ferrum sesquibromatum — Бромное железо, бромид железа(III) — Ferric bromide — Eisen (III)-bromid

C. cz. 403,67

Własności

$FeBr_3 \cdot 6H_2O$ — cienkie, ciemnozielone kryształy, topiące się w temp. 27 °C.

$FeBr_3$ — czerwonobrunatne, higroskopijne kryształy, rozkładające się po ogrzaniu, rozp. w wodzie, alkoholu i eterze.

Wymagania techniczne wg TU ГКХ ОРУ 146-59 dla gatunków cz.

Zawartość bromu min., %	60
Zawartość żelaza (Fe) min., %	12
Wolny brom maks., %	0,8
Chlorki maks., %	0,6

Otrzymywanie

1) Do 18 g wiórów żelaznych [1], ogrzewanych w porcelanowej parownicy (*pod wyciągiem!*) z 50 ml wody, stopniowo dodaje się 25 ml bromu (72 g) z wkraplacza. Gorący roztwór sączy się, odparowuje w próżni do początku krystalizacji i mieszając chłodzi. Kryształy odsącza się i szybko przenosi do słoja, który szczelnie zamyka się.

2) Bezw. $FeBr_3$ otrzymuje się działając [2] suchym Br_2 pod ciśnieniem 5 Atm na Fe zredukowane wodorem i ogrzane do temp. 175—200 °C.

[1] Kariakin i Angiełow, str. 139.

[2] N. W. Gregory i A. B. Thackerey: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3176 (1950); H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 684.

Żelazowy chlorek

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ $FeCl_3$

Ferrum sesquichloratum — Хлорное железо, хлорид железа(III) — Ferric chloride — Eisen(III)-chlorid

C. cz. 270,30 C. cz. 162,21

Własności

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ — brunatnożółta, krystaliczna, higroskopijna masa, wydzielająca zwykle lekki zapach HCl. Topi się w temp. ok. 37 °C. Rozpuszcza się w wodzie [1], alkoholu, acetonie, eterze lub glicerynie.

W 100 g wody rozpuszcza się 74,5 g $FeCl_3$ w temp. 0 °C, 91,9 g w temp. 20 °C, 150,0 g w temp. 37 °C.

$FeCl_3$ — czarnobrunatne, krystaliczne skorupki lub zielonawe płytki (o metalicznym połysku) w świetle odbitym, a purpurowoczerwone w przechodzącym. Gęstość 2,898 (25 °C), tt. 308 °C (w atmosferze Cl_2). W wysokiej próżni $FeCl_3$ ulatnia się, częściowo rozkładając się. Z pomiarów gęstości par wynika, że cząsteczki $FeCl_3$ są podwójne i dopiero w wyższych temp. (750 °C) pojedyncze (i w znacznym stopniu rozłożone). Na powietrzu chciwie chłoną wilgoć tworząc $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Rozpuszczają się w wodzie, alkoholu, eterze i acetonie.

Otrzymywanie

1) Uwodniony $FeCl_3$. Do kolby [2] o poj. 1 l zawierającej 740 ml 25-proc. HCl (cz. d. a.) dodaje się małymi porcjami 120 g czystych wiórów Fe. Gdy ustanie burzliwa reakcja (*wodór!*) ogrzewa się kolbę do temp. 80—90 °C, sączy i przesącz chloruje. W tym celu otrzymany roztwór $FeCl_2$ ścieka z szybkością 5 ml/min do kolumny (o wysokości 100 cm i średnicy 4 cm) wypełnionej kawałeczkami rurki szklanej (długości 3 cm i średnicy 6—8 mm). Od dołu do kolumny wpływa Cl_2 z butli z szybkością 6 l/min. Chlor uprzednio przepływa przez płuczkę ż wodą. Nadmiar Cl_2 uchodzi do wyciągu.

Chlorowany roztwór spływa do odbieralnika. Chlorowanie powinno tak przebiegać, aby roztwór nie dawał niebieskiego osadu z $K_3Fe(CN)_6$ (brak Fe^{2+}). Roztwór $FeCl_3$ odparowuje się w porcelanowej parownicy w temp. 90—95 °C dokładnie do gęstości 1,659 w 25 °C, chłodzi do temp. 4 °C co pewien czas mieszając, odsącza kryształy i przenosi je do słoja z doszlifowanym korkiem. Uzyskuje się ok. 500 g preparatu ch. cz. lub cz. d. a.

2) Bezw. $FeCl_3$. Chlor osuszony [3] za pomocą stęż. H_2SO_4 i P_2O_5 kondensuje się w U-rurce chłodzonej mieszaniną stałego CO_2 i acetonu do temp. ok. —40 °C. Czysty Cl_2, wydzielający się z tej rurki w temp. —34,1 °C, przepuszcza się nad możliwie czystym, cienkim (najwyżej 0,2 mm) drutem Fe w rurce z jenajskiego szkła. Reakcję zachodzącą w temp. 250—400 °C tak się reguluje, aby część nieprzereagowanego Cl_2 wypływała z rurki do płuczki Muenckego ze stęż. H_2SO_4. Należy też uważać, aby $FeCl_3$ nie spowodował zatkania się rurki.

[1] Gęstość (d^{20}) roztworów wodnych p. Poradnik, str. 149.
[2] Kariakin i Angiełow, str. 152.
[3] H. Lux, p. Brauer, tłum. ros., str. 683; B. R. Tarr, p. Inorganic Syntheses, t. III, str. 191 (otrzymywanie $FeCl_3$ w ilościach $\geqslant$ 100 g).

Wymagania techniczne

	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$									Roztwór
	GOST 4147-48		B.D.H.[1]	Merck	TWT/POCh/Wyr/2/62		WWT (1961)		TWT[2]	ZN-63/MPCh/N-988
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	AnalaR	zurAnal.	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.	Cz.	Cz.	Cz.
Zawartość głównego składnika min., %			98,0				98,0	96,0	99,0	43—45,5
Największa ilość zanieczyszczeń, %										
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,05		0,002	0,01	0,05	0,01	0,05	0,12	0,085
2) wolny kwas (HCl)			0,5	0,11	0,5	nie norm.				0,08
3) wolny chlor (Cl)			0,001	0,001	0,002	nie norm.	0,002	0,005		wg przep.
4) siarczany (SO_4)	0,01	0,03	0,005	0,005	0,005	0,03	0,01	0,02	0,02	0,025
5) azotany (NO_3)	0,01	0,03	0,002							0,005
6) azot całkowity (N)				0,001	0,001	0,01	0,002	0,005	0,1	
7) fosforany (PO_4)	0,01	0,03	0,004	0,0005	0,001	0,03	0,001	0,002		0,005
8) miedź (Cu)	0,005	0,01	0,0025	0,004	0,002	0,05	0,006	0,01	0,02	
9) sole żelazawe (Fe)	0,002	0,005	0,03	0,002	0,005	0,1			0,1	wg przep.
10) cynk (Zn)	0,003	0,01	0,01	0,002	0,002	0,05	0,01	0,01	0,01	0,005
11) ołów (Pb)			0,005							
12) mangan (Mn)			0,1	0,005	0,005	0,1	0,008	0,015	0,03	
13) arsen (As)	0,002	0,01	0,0004	0,0005	0,0005	0,005	0,0005	0,001	0,002	
14) metale alkaliczne (siarczany)	0,1	0,5	0,15	0,04	0,05	0,5	0,15	0,3	0,1	
15) wapń (Ca)										brak

[1] Wg „AnalaR" standards. Takie same są wymagania dla 60-proc. roztworu (o zawartości 59,0—61,0% $FeCl_3$). Katalog B.D.H. oferuje tylko 60-proc. roztwór.

[2] TWT/POCh/Wyr/1/61.

Po reakcji przedestylowuje się $FeCl_3$ w strumieniu Cl_2 w temp. 220 °C (najwyżej 300 °C), po czym Cl_2 wypiera się azotem i przenosi preparat w strumieniu azotu do szczelnie zamykanego naczynia.

3) Bezw. $FeCl_3$ można także otrzymać z $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ działając chlorkiem tionylu. Postępuje się tak samo, jak przy otrzymywaniu tą metodą bezw. $CrCl_3$.

Badanie czystości (wg E. Mercka)

1. Substancje nierozp. 50 g preparatu rozpuszcza się w 300 ml wody, sączy, osad przemywa i suszy w temp. 105 °C. Pozostałości może być najwyżej 1 mg.

2. Wolny kwas. Bada się jak $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (str. 932) z tym, że do zobojętnienia powinno wystarczyć 0,3 ml 0,1 n NaOH.

3. Sole żelazawe. P. badanie $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

4. Wolny chlor. 1 g preparatu rozpuszcza się w 20 ml wody, dodaje 1,5 ml NaOH (1,3) i 8,5 ml wody i sączy. 15 ml przesączu słabo zakwasza się CH_3COOH i dodaje 1 ml roztworu jodocynkoskrobiowego (str. 24). W ciągu 15 min nie powinno być niebieskiego zabarwienia.

5. Siarczany. 10 g preparatu rozpuszcza się w 120 ml wody, dodaje 20 ml 10-proc. NH_4OH, wstrząsa, rozcieńcza do 200 ml i sączy. 20 ml przesączu (reszta do próby 11) zobojętnia się HCl, dodaje 0,2 ml 25-proc. HCl i 2,5 ml 5-proc. $BaCl_2$, rozcieńcza do 25 ml i pozostawia na 2 godz. Zmętnienie powinno być mniejsze niż w próbie kontrolnej, do której użyto $5 \cdot 10^{-5}$ g SO_4^{2-}.

6. Fosforany. Roztwór 10 g preparatu w 20 ml wody bada się jak na str. 932.

7. Azot ogólny. Bada się jak KCl (str. 564) biorąc jednak 1 g preparatu, a do roztworu kontrolnego dając $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ g NO_3^-.

8. Cynk. Przez 2 roztwory zawierające po 2 g preparatu w 20 ml wody przepuszcza się H_2S, aż zredukuje się Fe^{3+}. Dalej bada się jak sól Mohra (str. 18) zaczynając od wyrazów „Po 24 godz" z tym, że zabarwienie obserwuje się po 15 min i że do próby kontrolnej bierze $2 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+} (a nie $6 \cdot 10^{-5}$).

9. Miedź. P. badanie soli Mohra (str. 18). Do próby kontrolnej bierze się $4 \cdot 10^{-5}$ g Cu^{2+} (a nie $2 \cdot 10^{-5}$).

10. Mangan. 1 g preparatu rozpuszcza się w 150 ml wody i postępuje dalej jak ze solą Mohra (str. 19) zaczynając od wyrazów „Dodaje się nasyconego roztworu" z tą tylko różnicą, że do roztworu kontrolnego bierze się $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Mn^{2+} (a nie $5 \cdot 10^{-5}$).

11. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 100 ml przesączu z próby 5 odparowuje się do sucha, osad ogrzewa z 0,5 ml H_2SO_4 (1,84) i praży. Osadu powinno być mniej niż 2 mg.

12. Arsen. Bada się jak na str. 924, biorąc 2 g preparatu.

Żelazowy siarczan

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ $Fe_2(SO_4)_3$

Ferrum sulfuricum oxydatum — Сернокислое окисное железо, сульфат железа (III) — Ferric sulphate (sulfate) — Eisen (III)-sulfat

C. cz. 562,02 C. cz. 399,88

Własności

$Fe_2(SO_4)_3$ — biała lub żółtawa, higroskopijna, krystaliczna substancja o gęstości 3,097 (18 °C), rozkładająca się po ogrzaniu do temp. 480 °C na

Fe_2O_3 i SO_3. W wodzie rozpuszcza się powoli, a szybko w obecności małej ilości $FeSO_4$.

W roztworze wodnym ulega hydrolizie. Z wrzących roztworów wydziela się sól zasadowa. Nieco rozpuszcza się w alkoholu. Nie rozpuszcza się w stęż. H_2SO_4. Tworzy hydraty o różnej liczbie cząsteczek wody.

Gęstość roztworów wodnych [1] w zależności od stężenia $Fe_2(SO_4)_3$ jest następująca:

% wag.	$d^{17,5}$	% wag.	$d^{17,5}$	% wag.	$d^{17,5}$	% wag.	$d^{17,5}$
1	1,007	8	1,067	20	1,181	35	1,376
2	1,016	10	1,084	25	1,241	40	1,449
4	1,033	12	1,103	30	1,307	50	1,613
6	1,050	16	1,141				

Wymagania techniczne

	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot n\,H_2O$		$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$			$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	$Fe_2(SO_4)_3$ bezw.	
	PN-56/C-80078		GOST 9485-60			Rosin	ZN-63/MPCh/N-1004	
Gatunek	Cz. d. a.	Cz.	Ch. cz.	Cz. d. a.	Cz.		Cz. d. a.	Cz.
Zawartość Fe min., %	21	21	99,0[2]	97,0[2]	95,0[2]	21,0—23,0	27,0	27,0
Największa ilość zanieczyszczeń, %:								
1) substancje nierozp. w H_2O	0,01	0,015	0,005	0,01	0,02	0,010	0,02	0,03
2) chlorki (Cl)	0,002	0,005	0,0005	0,002	0,005	0,004	0,004	0,006
3) azotany (NO_3)	wg przep.[3]					0,02	wg przep.[3]	
4) azot ogólny (N)			0,01	0,025	0,05			
5) miedź (Cu)	0,005	0,01	0,002	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01
6) sole żelazawe (Fe^{2+})	0,002	0,005				0,05	0,004	0,006
7) cynk (Zn)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,01
8) metale alkaliczne, wapń i magnez (siarczany)	0,05	0,2	0,05	0,1	0,25	0,20	0,10	0,20

Otrzymywanie

1) 50 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (cz.) rozpuszcza się [4] w 50 ml gorącej wody, po czym dodaje 65—70 ml NH_4OH (0,91 cz. d. a. lub cz.). Osad $Fe(OH)_3$ szybko

[1] D'Ans i Lax, str. 804.

[2] Zawartość $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

[3] 2 g preparatu rozpuszcza się w 15 ml wody, ogrzewa do wrzenia i strąca Fe 5 ml NH_4OH (0,96; cz. d. a.), sączy, 5 ml przesączu zobojętnia kwasem HCl (1,12, cz.d.a.) wobec papierka lakmusowego, dodaje jeszcze 0,5 ml tego kwasu i chłodzi lodem. Miesza się z 1 ml nasyconego na zimno roztworu $FeSO_4$ i dodaje 3 ml H_2SO_4 (1,84; cz.d.a.). Na granicy warstw nie powinna powstać brunatna obwódka.

[4] Kariakin i Angiełow, str. 148. Otrzymywanie tej soli z $FeSO_4$ przez utlenianie kwasem HNO_3 p. Vanino, t. I, str. 640 lub Supniewski, str. 595.

przemywa się gorącą wodą, aż usunie się NO_3^- (próba z dwufenyloaminą w H_2SO_4). Wilgotny osad $Fe(OH)_3$ przenosi się do porcelanowej parownicy, dodaje 17 g H_2SO_4 (1,84; ch. cz.) i ogrzewa przez 1—2 godz często mieszając dopóty, dopóki osad nie rozpuści się. Roztwór sączy się, do przesączu dodaje 1 kroplę H_2SO_4 i odparowuje do konsystencji gęstego syropu (do objętości ok. 50 ml), po czym zaszczepiwszy kryształkiem $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ pozostawia na dobę do krystalizacji. Kryształy $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ odsącza się i suszy na szkle w temp. 50—60 °C. Uzyskuje się 40 g preparatu cz. d. a.

2) Bezwodną sól otrzymuje się przez ostrożne odwadnianie soli uwodnionej.

Badanie czystości (wg Rosina)

1. Zawartość Fe. 0,7 g preparatu rozpuszcza się w kolbie z doszlifowanym korkiem w 50 ml wody i 3 ml HCl. Dodaje się 3 g KJ i zostawia na 30 min w ciemności. Rozcieńcza się 100 ml zimnej wody i miareczkuje 0,1 n $Na_2S_2O_3$ dodając skrobi przy końcu miareczkowania. Uwzględnia się poprawkę na ślepą próbę. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 0,005585 g Fe.

2. Substancje nierozp. Do 100 ml wody dodaje się 10 g preparatu i 1 ml H_2SO_4 i ogrzewa przez godzinę na łaźni wodnej. Osad (jeśli jest) odsącza się (*przesącz zachowuje się!*), przemywa dobrze wodą, suszy w temp. 105 °C i waży. Osadu może być najwyżej 1,0 mg.

3. Azotany. Przesącz z poprzedniego oznaczenia ogrzewa się do wrzenia i powoli wlewa mieszając do roztworu 30 ml stęż. NH_4OH w 160 ml wody. Roztwór sączy się na gorąco i osad przemywa wodą uzyskując łącznie 300 ml przesączu (roztwór S).

Do 10 ml roztworu S dodaje się 0,1 ml roztworu karminu indygowego (str.22) i 10 ml H_2SO_4. Barwa niebieska powinna utrzymać się przez 5 min.

4. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych. 30 ml roztworu S (p. próba 3) odparowuje się do sucha i powoli praży. Może pozostać najwyżej 2,0 mg osadu.

5. Chlorki. Rozpuszcza się 1 g preparatu w 20 ml wody, dodaje 2 ml HNO_3 i roztwór dzieli na 2 części (równe). Do jednej z nich dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, odstawia na 10 min, po czym sączy tak długo, dopóki przesącz nie będzie klarowny, i dodaje 0,02 mg Cl^- (roztwór A). Do drugiej części dodaje się 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ (B). Wyrównuje się objętości obu roztworów. Zmętnienie w roztworze B nie może być większe niż w roztworze A.

6. *Sól żelazawa.* 2 g preparatu rozpuszcza się w 50 ml wody wolnej od O_2 i 5 ml H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 n $KMnO_4$. Powinno zużyć się najwyżej 0,20 ml 0,1 n $KMnO_4$, zanim pojawi się czerwonawe zabarwienie.

7. *Miedź.* 1 g preparatu rozpuszcza się w 30 ml wody. 6,0 ml przenosi się do małego rozdzielacza, dodaje roztwór 5 g kwasu winowego w 45 ml wody oraz 8 ml NH_4OH, następnie 15 ml roztworu [1]) zawierającego 10 mg ditizonu w 1 l $CHCl_3$ i wstrząsa łagodnie przez 2—3 min. Po rozdzieleniu się cieczy przelewa się roztwór ditizonowy do małego rozdzielacza. Ekstrakcję powtarza się jeszcze dwukrotnie z 10 ml roztworu ditizonu. Połączone roztwory ditizonowe ekstrahuje się 2 razy 15 ml porcjami ok. 0,05 n HCl (wyciąg solny zachowuje się do próby na Zn) i porównuje zabarwienie roztworu ditizonowego z roztworem kontrolnym, który otrzymuje się w ten sam sposób biorąc 0,01 mg Cu^{2+} zamiast roztworu preparatu.

8. Cynk. Połączone wyciągi solne z poprzedniej próby doprowadza się do pH 5—5,5 za pomocą ok. 0,5 n $NaCH_3COO$, dodaje 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ i ciecz wstrząsa przez 2 min z 15 ml roztworu 10 mg ditizonu w 1 l CCl_4. Po rozdzieleniu się cieczy porównuje się zabarwienie roztworu ditizonowego z roztworem kontrolnym, do którego użyto 0,01 mg Zn^{2+} zamiast preparatu, tę samą ilość 0,5 n $NaCH_3COO$ itd.

[1]) Roztwór ten należy chronić przed światłem i przechowywać w lodówce w butelce nie zawierającej Pb.

Żelazowy tlenek

Fe_2O_3

Ferrum oxydatum — Окись железа, окись железа (III) — Ferric oxide, iron sesquioxide — Eisen (III)-oxyd

C. cz. 159,69

Własności

Czerwonobrunatny proszek lub po silnym wyprażeniu prawie czarna, błyszcząca, krystaliczna (heksagonalna) masa o gęstości 5,20. W wodzie nie rozpuszcza się, a po silnym wyprażeniu nie rozpuszcza się i w kwasach. Ogrzewany powyżej temp. 1400 °C rozkłada się na Fe_3O_4 i O_2.

Obok tej trwałej odmiany, oznaczanej jako α-Fe_2O_3, istnieją odmiany nietrwałe: γ-Fe_2O_3, odmiana regularna, przechodząca w α-Fe_2O_3 po ogrzaniu powyżej temp. 400 °C i δ-Fe_2O_3, heksagonalna odmiana, lecz ferromagnetyczna, przechodząca w α-Fe_2O_3 po dłuższym ogrzewaniu do temp. 110 °C.

Wymagania techniczne

Gatunek	WWT/11/63		GOST 4173-48
	Cz. d. a.	Cz.	Cz. d. a.
Zawartość Fe[1]), %	69,8—70,1	69,3—70,1	69,8—70,1
Największa ilość zanieczyszczeń, %:			
1) wilgoć	0,2	0,5	0,2
2) substancje nierozp. w HCl	0,02	0,04	0,02
3) substancje rozp. w H_2O	0,05	0,2	0,1
4) siarczany (SO_4)	0,05	0,1	0,08
5) sole żelazawe (Fe)	0,005	0,01	
6) fosforany (PO_4)	0,01	0,03	
7) azot całkowity (N)	0,005	0,01	0,005
8) metale ciężkie (Cu)	0,01	0,02	0,01
9) cynk (Zn)	0,005	0,01	
10) mangan (Mn)	0,05	0,1	
11) metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,2	0,1

Otrzymywanie

1) Czyste Fe rozpuszcza się[2]) w gorącym HCl, nasyca H_2S, sączy i utlenia HNO_3. Po dwukrotnym odparowaniu ze stęż. HCl rozpuszcza się pozostałość w rozc. HCl i 2 razy wytrząsa z eterem w obecności nadmiaru HCl. Jeśli Fe zawierało Ni, to po każdym wytrząsaniu usuwa się warstwę wodną, a do warstwy eterowej dodaje (ok. 0,1 część jej objętości) eteru nasyconego HCl[3]), dobrze wytrząsa, usuwa warstwę dolną i cały proces powtarza. Oczyszczone wyciągi eterowe sączy się, eter oddestylowuje, a pozostałość kilka razy odparowuje z HNO_3, a w końcu z dodatkiem NH_4NO_3. Odparowywać najlepiej w porcelanowej parownicy z płaskim dnem. Pozostałą masę rozciera się w moździerzu i w porcjach po 40—50 g słabo praży w tyglu płaty-

[1]) W próbce wysuszonej w temp. 120 °C.
[2]) L. Brandt: *Chem. Ztg.* **32**, 843 (1908). Vanino, t. I, str. 630.
[3]) Otrzymuje się przez wytrząsanie eteru z HCl (1,104).

nowym. Pozostałość miesza się z $(NH_4)_2CO_3$ i mieszając stopniowo ogrzewa do temp. czerwonego żaru, powtarzając tę czynność tak długo, dopóki ubytek masy danej porcji nie będzie większy niż 0,1 g. Tego rzędu są bowiem straty tlenku na skutek rozpylania się przy mieszaniu oraz porywania przez gazowe produkty rozkładu $(NH_4)_2CO_3$.

2) 100 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (cz. d. a.) ogrzewa się [1] w wysokim tyglu porcelanowym na płytce elektrycznej (*pod wyciągiem!*). Sól topi się tworząc brunatną ciecz, która w temp. 121 °C wrze wydzielając HNO_3. Ciecz stopniowo gęstnieje i trzeba ją mieszać, aby uniknąć pryskania i podrzucania cieczy. W końcu otrzymuje się gęstą pastę, która w temp. 132 °C od razu rozsypuje się na proszek, wydzielając nadal HNO_3. Nie przestając mieszać, ogrzewa się dalej, aż otrzyma się suchą masę. Cały ten proces trwa do 25 min. Otrzymaną masę rozciera się i praży w tyglu przez 8—10 godz w piecu muflowym w temp. 600—700 °C. Uzyskuje się ok. 19 g preparatu cz. d. a.

3) Do gorącego roztworu [1] 150 g soli Mohra (cz. d. a.) w 200 ml wody powoli wlewa się, mieszając, 80—90 ml gorącego, nasyconego w temp. 95—98 °C roztworu $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (cz. d. a.). Osad szczawianu żelazawego FeC_2O_4 odsącza się, przemywa gorącą wodą, aż usunie się SO_4^{2-}, suszy w temp. 100—110 °C i małymi porcjami praży w porcelanowej parownicy w temp. 400—500 °C, stale mieszając. Otrzymuje się preparat cz. d. a.

4) W celu otrzymania preparatu „spektralnie czystego" stosuje się odczynniki ch. cz. i wodę dwukrotnie destylowaną. 100 g Fe_2O_3 (cz. d. a.) rozpuszcza się [2] w dwukrotnie przedestylowanym HNO_3, roztwór rozcieńcza, sączy, odparowuje na łaźni wodnej do gęstości 1,55 (w temp. 20 °C) i krystalizuje. Otrzymane kryształy dwukrotnie przekrystalizowuje się z wody, przy czym ługi pokrystaliczne odrzuca się i bierze się tylko pierwszą frakcję kryształów. Zupełnie czyste kryształy rozpuszcza się w wodzie, sączy i roztwór nasyca gazowym NH_3, który uprzednio przepuszczono przez roztwór KOH i wodę.

Osad $Fe(OH)_3$ odsącza się, przemywa wodą, suszy na łaźni wodnej, praży w temp. 500 °C i rozciera w moździerzu agatowym. Uzyskuje się 25 g preparatu zawierającego 99,8 do 99,96% Fe_2O_3.

Badanie czystości [2] (wg E. Mercka)

1. Zawartość Fe_2O_3. Nie zaleca się oznaczać zawartości Fe_2O_3, gdyż błędy, nieuniknione nawet przy bardzo starannej pracy, znacznie przekraczają zawartość zanieczyszczeń. Lepiej więc oznaczyć zanieczyszczenia.

2. Substancje rozp. 10 g preparatu ogrzewa się przez 5 min do wrzenia z 100 ml wody, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. 30 ml przesączu odparowuje się i praży. Może pozostać najwyżej 1 mg osadu.

3. Substancje lotne. 3 g preparatu wysuszonego w temp. 120 °C miesza się z NH_4NO_3 i praży do stałego ciężaru. Ubytek masy nie może przekraczać 3 mg.

4. Substancje nierozp. w HCl. 25 g preparatu rozpuszcza się ogrzewając z 175 ml HCl (1,19), rozcieńcza do 500 ml i sączy. Przesącz służy do prób 9—14. Osad przemywa się wodą z HCl, potem samą wodą i suszy w temp. 105 °C. Może go być najwyżej 2,5 mg.

---

[1] Kariakin i Angiełow, str. 142; otrzymywanie α-Fe_2O_3 (do chromatografii) podaje R. Wagner, p Brauer, t. II, str. 1441.

[2] Preparatu wg Brandta (p. metoda 1).

5. Chlorki. 3 g preparatu i 1 g bezw. Na_2CO_3 ogrzewa się z 70 ml wody przez 1 godz na wrzącej łaźni wodnej często wstrząsając, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml i sączy. Do 10 ml przesączu dodaje się 10 ml wody i 3 ml 9-proc. HNO_3, zagotowuje, chłodzi i dodaje 3 krople 0,1 n $AgNO_3$. Może pojawić się najwyżej opalescencja.

6. Siarczany. 1 g preparatu i 4 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ przez 1 godz ogrzewa się z 20 ml wody na łaźni wodnej często wstrząsając, po czym sączy. Przesącz zobojętnia się 25-proc. HCl, dodaje 0,5 ml HCl, zagotowuje, chłodzi, rozcieńcza do 25 ml i dodaje 2 ml 5-proc. $BaCl_2$. W ciągu 2 godzin nie powinien wydzielić się osad $BaSO_4$.

7. Azotany. 1 g preparatu gotuje się z 5 ml 32,5-proc. CH_3COOH i 10 ml wody, chłodzi i sączy. Do przesączu dodaje się 0,5 ml 1-proc. NaCl, 0,3 ml roztworu indyga (str. 33) i 10 ml H_2SO_4 (1,84) i wstrząsa. Niebieskie zabarwienie nie powinno zniknąć.

8. Krzemiany. 5 g preparatu i 2 g bezw. Na_2CO_3 stapia się w platynowym tyglu, stop chłodzi, ługuje gorącą wodą (łącznie 90 ml), sączy i przesącz rozcieńcza do 100 ml. 60 ml przesączu zakwasza się HCl i odparowuje do sucha, osad zwilża HCl (1,19) i po 15 min ogrzewa na łaźni piaskowej, aż ulotni się HCl, rozpuszcza w 50 ml wody i 10 ml 25-proc. HCl, sączy, osad przemywa, spopiela i praży. Pozostałości powinno być mniej niż 1 mg.

9. Metale ciężkie. Przez 200 ml przesączu z próby 4 przepuszcza się H_2S tak długo, aż zredukuje się Fe^{3+}, po 24 godz sączy, osad przemywa wodą, potem 25 ml 10-proc. NH_4NO_3, sączek z osadem spopiela, popiół odparowuje 2 razy z 2 ml 25-proc. HCl, rozpuszcza w 10 ml wody i 0,5 ml HCl, zobojętnia 10-proc. NH_4OH i sączy. Osad przemywa się 10 ml wody i do przesączu z wodą z przemywania dodaje 0,3 ml 32,5-proc. CH_3COOH i wysyca H_2S. Może pojawić się brunatne zabarwienie, lecz nie osad.

10. Cynk, mangan, kobalt, nikiel. 50 ml przesączu z próby 4 rozcieńcza się do 100 ml, dodaje nasyconego roztworu Na_2CO_3 do pojawienia się trwałego zmętnienia, które usuwa się kilkoma kroplami 25-proc. HCl, dodaje 5 g $NaCH_3COO$, rozcieńcza do 250 ml, zagotowuje stale mieszając, chłodzi, rozcieńcza do 250 ml i sączy. Do 100 ml przesączu (resztę zachowuje się do próby 11) dodaje się 0,5 ml roztworu Na_2S (str. 238). Nie powinno być ani zabarwienia, ani osadu.

11. Mangan. 100 ml przesączu z próby 10 odparowuje się do sucha, dodaje 5 ml HNO_3 (1,30), znowu odparowuje, przez 10 min ogrzewa na łaźni piaskowej, osad rozpuszcza w 20 ml wody i 0,5 ml 9-proc. HNO_3, dodaje 0,5 g $NaBiO_3$, dobrze wstrząsa, pozostawia na 5 min i sączy przez szklany sączek. Przesącz może być tylko słabo czerwony.

12. Glin. 100 ml przesączu z próby 4 i 100 ml wody zagotowuje się i mieszając dodaje NaOH (1,3) w nadmiarze. Gdy osad opadnie, sączy się, osad rozpuszcza w gorącym ok. 12-proc. HCl, zagotowuje w zlewce, w której strącano osad, dodaje NaOH, osad odsącza i przemywa. Oba przesącze i wody z przemywania łączy się, zakwasza HCl, stęża do 200 ml, dodaje NH_4OH w małym nadmiarze, ogrzewa do zaniku zapachu NH_3, sączy, osad przemywa i praży. Może go być najwyżej 1 mg.

13. Sole żelazawe. Do 20 ml przesączu z próby 4 dodaje się 20 ml wody i 0,2 ml świeżo przyrządzonego 5-proc. $K_3Fe(CN)_6$. Nie powinno od razu pojawić się zielone lub niebieskie zabarwienie.

14. Wapń. Do 40 ml przesączu z próby 4 dodaje się 30 ml wody, zagotowuje, dodaje NH_4OH w nadmiarze, chłodzi, rozcieńcza do 100 ml, miesza i sączy. 50 ml przesączu po zakwaszeniu HCl odparowuje się do sucha, osad słabo praży (usuwa sole NH_4^+), rozpuszcza w 0,5 ml 25-proc. HCl i 10 ml wody, sączy w razie potrzeby, dodaje po 2,5 ml 10-proc. NH_4OH i 5-proc. $(NH_4)_2C_2O_4$, zagotowuje, szybko chłodzi, pozostawia na 15 godz i sączy. Osad przemywa się i praży. Może go być najwyżej 1 mg. Przesącz służy do próby 15.

15. Magnez. Do przesączu z próby 14 dodaje się 5-proc. $(NH_4)_2HPO_4$. Nie powinno być zmiany w ciągu 15 godz.

Żelazowy wodorotlenek

$Fe(OH)_3$

Ferrum oxydatum hydricum — Гидрат окиси железа, гидроокись железа (III) — Ferric hydroxide — Eisen (III)-hydroxyd

C. cz. 106,87

Własności

Czerwonobrunatny, bezpostaciowy proszek o zmiennej zawartości wody [1]. Gęstość 3,4—3,9. W wodzie prawie nierozp. Rozpuszcza się w kwasach, lecz zdolność rozpuszczania zmniejsza się z upływem czasu. Rozpuszcza się nieco w stęż. NaOH lub KOH. Ogrzewany traci stopniowo wodę, przechodząc w końcu w Fe_2O_3 (w temp. 500—700 °C).

Wymagania techniczne dla gatunku cz.

	GOST 4150-48	WWT/12/63
Zawartość Fe, %	52—60	52—60
Największa ilość zanieczyszczeń, %:		
1) substancje nierozp. w HCl	0,1	0,08
2) chlorki (Cl)	0,005	
3) siarczany (SO_4)	0,05	0,1
4) miedź (Cu)	0,05	0,04
5) substancje niestrącalne NH_4OH (siarczany)	0,1	0,25
6) azot ogólny (N)	0,06	0,02
7) substancje rozp. w H_2O		0,3
8) sole żelazawe (Fe)		0,02
9) mangan (Mn)		0,15
10) cynk (Zn)		0,02
11) fosforany (PO_4)		0,05

Otrzymywanie [2]

Do ogrzanego do temp. 70 °C i silnie mieszanego roztworu 200 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (cz. d. a.) w 1 l wody dodaje się z wkraplacza 5-proc. NH_4OH (cz. d. a.) dopóty, dopóki nie wyczuje się słabego zapachu NH_3 (potrzeba ok. 500 ml). Osad $Fe(OH)_3$ przemywa się 2—3 razy ciepłą wodą przez dekantację, odsącza, wstrząsa z ciepłą wodą i powtarza przemywanie i odsączanie, dopóki już nie będzie można wykryć NO_3^- w wodzie z przemywania (próba z dwufenyloaminą). Osad suszy się w temp. 110 °C i rozciera na proszek.

[1] Związki o określonej zawartości wody mają wzór FeO(OH). Istnieją w 3 odmianach: dwu trwałych α (getyt) i γ (lepidokrokit) oraz *meta*trwałej β. Otrzymywanie ich podaje H. Lux, p. Brauer, t. II, str. 1307.

[2] Kariakin i Angiełow, str. 140.

Literatura

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Wyd. 8.
2. *Mellor J. W.:* A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry. Longmans, Green and Co. London — New York — Toronto.
3. *Remy H.:* Lehrbuch der anorganischen Chemie. Wyd. 4 i 5. Akad. Verlagsges. Leipzig 1949.
4. *van Arkel A. E.:* Reine Metalle. Verlag von J. Springer, Berlin 1939. (Fotoreprodukcja z 1943 r.).
5. *Brauer G.:* Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Wyd. 2, t. I i II. Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1960 i 1962.
6. *Брауер Г.: Руководство по препаративной неорганической химии.* Tłumaczenie z niemieckiego. Изд. Ин. Лит. Москва 1956.
7. *Vanino L.:* Handbuch der präparativen Chemie. Wyd. 3, t. I. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1925 (fotoreprodukcja z 1943 r.).
8. Inorganic Syntheses: t. I pod red. H. S. Bootha. Mc Graw-Hill Book Co. New York — London 1939; t. II pod red. W. C. Ferneliusa. Mc Graw-Hill Book Co. New York — London 1946; t. III pod red. L. F. Audrietha. Mc Graw-Hill Book Co. New York — Toronto — London 1950; t. IV pod red. J. C. Bailara. Mc Graw-Hill Book Co. New York — Toronto — London 1953; t. V pod red. T. Moellera. Mc Graw-Hill Book Co. New York — Toronto — London 1957; t. VI pod red. E. G Rochwa. Mc Graw-Hill Book Co. New York — Toronto — London 1960; t. VII pod red. J. Kleinberga. Mc Graw-Hill Book Co. New York — San Francisco — Toronto — London 1963.
9. *Lux H.:* Technika laboratoryjna w chemii nieorganicznej, tłum. z niemieckiego. PWN, Warszawa 1960.
10. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.:* Чистые химические реактивы. Госхимиздат. Москва 1955.
11. *Карякин Ю. В.:* Чистые химические реактивы. Москва — Ленинград 1947.
12. *Кузнецов В. И.:* Химические реактивы и препараты (справочник). Госхимиздат. Москва — Ленинград 1953.
13. *Supniewski J.:* Preparatyka nieorganiczna. PWN, Warszawa 1958.
14. *Grubitsch H.:* Anorganisch-präparative Chemie. J. Springer Verlag, Wien 1950.
15. The Merck Index of chemicals and drugs. Wyd. 7. Merck and Co, Inc., Rahway, N.Y. USA 1960.
16. *v. Angerer-Ebert:* Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Wyd. 8. F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1952.
17. *D'Ans J.* i *Lax E.:* Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Wyd. 2. Berlin — Göttingen — Heidelberg 1949.
18. Kalendarz Chemiczny, cz. I, PWT. Warszawa 1954.

Literatura

19. Poradnik fizykochemiczny. WNT. Warszawa 1962.
20. *Hodgman Ch. D.:* Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing Co. Wyd. 30. 1964.
21. *Landolt-Börnstein:* Physikalisch-chemische Tabellen. Wyd. 5. Verlag von J. Springer. Berlin.
22. Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t. II. St. Waszak i J. Waclawik: Analiza gazów. PWT. Warszawa 1956; t. III. Praca zbiorowa: Analiza produktów nieorganicznych. PWT, Warszawa 1955; t. IV. Praca zbiorowa: Analiza produktów nieorganicznych. PWT, Warszawa 1956.
23. *Struszyński M.:* Analiza ilościowa i techniczna: t. I, wyd. 3. PWN. Warszawa 1957; t. II, wyd. 3, PWT. Warszawa 1954; t. III, wyd. 2, PWT. Warszawa 1954.
24. *Scott W. W., Furman N. H.:* Standards methods of chemical analysis. Wyd. 5. London 1939.
25. *Rosin J.:* Reagent chemicals and standards (with methods of testing and assaying them.). Wyd. 4. Toronto — New York — London (1961).
26. „AnalaR" standards for laboratory chemicals. Wyd. 5. 1957.
27. *Merck E.:* Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Wyd. 5. Darmstadt 1939.
28. Katalog odczynników i chemikaliów. Cz. I i II. Polskie Odczynniki Chemiczne.
29. Сборник технических условий на реактивы и препараты для лабораторных работ. 1. Неорганические реактивы и препараты. 2. Органические реактивы и препараты. Госхимиздат, Москва 1961.
30. Farmakopea Polska III. PZWL, Warszawa 1954.
31. The Pharmacopoeia of the United States of America, thirteenth revision (U.S.P. XIII).
32. *Janiszewska-Drabarek St., Surowiński J., Szuchnik A.:* Literatura chemiczna, technika posługiwania się. PWN, Warszawa 1960.
33. *Ullmanns:* Enzyklopädie der technischen Chemie. Wyd. 1 i 2. Urban & Schwarzenberg, Berlin — Wien.
34. *Jolly W. L.:* Preparatyka nieorganiczna, tłum. z angielskiego. PWN. Warszawa 1963.

Stosowane skróty częściej cytowanych prac

A. E. van Arkel	—	p. literatura,	poz.	4
„AnalaR" standards	—	„	„	26
E. Merck	—	„	„	27
Farmakopea Polska III	—	„	„	30
Brauer	—	„	„	5
Brauer, tłum. ros.	—	„	„	6
Gmelin	—	„	„	1
Grubitsch	—	„	„	14
Inorganic Syntheses	—	„	„	8
D'Ans i Lax	—	„	„	17
Kalendarz chem.	—	„	„	18
Kariakin i Angiełow	—	„	„	10
Lux	—	„	„	9
Poradnik	—	„	„	19
Rosin	—	„	„	25
Supniewski	—	„	„	13
Ullmann	—	„	„	33
Vanino	—	„	„	7

Normy PN

a) Normy wykorzystane do tablic „wymagania techniczne"

1. PN-62/C-80000 HCl
2. PN-62/C-80007 CH_3COONH_4
3. PN-/C-80008 Na_2CO_3
4. PN-/C-80009 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
5. PN-60/C-80014 H_2SO_4
6. PN-/C-80018 $K_3Fe(CN)_6$
7. PN-/C-80023 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ i projekt nowelizacji tej normy
8. PN-/C-80037 $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
9. PN-54/C-80045 KBr (zmiana Biul. 1/63, poz. 2)
10. PN-/C-80046 NH_4Cl i projekt nowelizacji tej normy
11. Projekt nowelizacji normy PN-53/C-80048 CdJ_2
12. PN-53/C-80049 zasad. węglan miedziowy
13. Projekt nowelizacji PN-53/C-80050 $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$
14. PN-53/C-80051 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
15. PN-53/C-80052 $MnCO_3$
16. PN-53/C-80053 $Ba(NO_3)_2$
17. PN-53/C-80054 K_2CrO_4
18. PN-53/C-80055 KNO_2
19. PN-54/C-80057 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$
20. PN-54/C-80058 $NaClO_3$
21. PN-54/C-80059 Sn
22. PN-63/C-80060 kwas fosforomolibdenowy
23. PN-54/C-80061 $KHC_4H_4O_6$
24. PN-54/C-80062 KCH_3COO
25. PN-54/C-80063 $NaJO_3$
26. PN-54/C-80064 $H_2MoO_4 \cdot H_2O$
27. PN-54/C-80066 $HgNH_2Cl$
28. Projekt nowelizacji PN-54/C-80067 $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$
29. PN-54/C-80068 HBr i projekt nowelizacji tej normy
30. PN-54/C-80069 Na
31. PN-54/C-80070 H_3BO_3 i projekt nowelizacji tej normy
32. PN-54/C-80071 KJO_3 (zmiana Biul. 3/60, poz. 9)
33. PN-55/C-80072 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ i projekt nowelizacji tej normy
34. PN-55/C-80073 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$
35. PN-55/C-80074 Wapno sodowane

36.	PN-55/C-80075	$AgNO_3$ (zmiana Biul. 3/60, poz. 9)
37.	PN-55/C-80076	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
38.	PN-56/C-80077	czerwony HgO
39.	PN-56/C-80078	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$
40.	PN-56/C-80079	KCl (poprawka Biul. 9/57, poz. 39)
41.	PN-56/C-80080	Hg
42.	PN-56/C-80081	CuCl
43.	PN-56/C-80082	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
44.	PN-57/C-80083	NaCl
45.	PN-57/C-80085	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
46.	PN-57/C-80086	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
47.	PN-57/C-80087	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
48.	PN-57/C-80088	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$
49.	PN-57/C-80089	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
50.	PN-59/C-80090	CuO
51.	PN-60/C-80091	$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ (zmiana Biul. 3/63, poz. 34)
52.	PN-63/C-80093	Zn
53.	PN-63/C-80094	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$
54.	PN-63/C-80095	stop Devardy
55.	PN-59/C-80250	$BaSO_4$
56.	PN-/C-80252	$HgCl_2$ i projekt nowelizacji tej normy
57.	PN-53/C-80253	brom
58.	PN-/C-80254	$CaCl_2$ topiony
59.	PN-/C-80255	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
60.	PN-59/C-80256	$CaCO_3$
61.	PN-58/C-80257	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
62.	PN-/C-80258	KJ i projekt nowelizacji tej normy (zmiana Biul.. 9/56, poz. 30)
63.	PN-/C-80259	$NaNO_3$
64.	PN-57/C-80260	KNO_3 i projekt nowelizacji tej normy (zmiana Biul. 9/57, poz. 39)
65.	PN-/C-80261	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
66.	PN-/C-80262	$KMnO_4$
67.	PN-58/C-80263	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$
68.	PN-/C-80264	Na_2SO_4 i projekt nowelizacji tej normy
69.	PN-59/C-80265	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
70.	PN-/C-80266	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
71.	PN-/C-80268	jod
72.	PN-53/C-80269	HNO_3
73.	PN-/C-80270	$K_2Cr_2O_7$
74.	PN-/C-80271	roztwór NH_3
75.	PN-/C-80272	NH_4NO_3
76.	PN-/C-80273	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
77.	PN-/C-80274	$Pb(NO_3)_2$
78.	PN-59/C-80275	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
79.	PN-/C-80276	$(NH_4)_2SO_4$
80.	PN-55/C-80554	$NH_2OH \cdot HCl$ i projekt nowelizacji tej normy
81.	PN-55/C-80560	zasad. węglan niklawy
82.	PN-57/C-80561	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$
83.	PN-57/C-80562	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$
84.	PN-57/C-80564	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$
85.	PN-59/C-80574	$Na_2C_2O_4$
86.	PN-56/C-84036	ciekły chlor
87.	PN-/C-84056	wapno chlorowane
88.	PN-58/C-84108	techn. HF
89.	PN-61/C-84308	sprężony H_2

90.	PN-62/C-84909	skroplony CO_2
91.	PN-61/C-84910	sprężony O_2
92.	PN-57/C-84911	ciekły O_2
93.	PN-62/C-84912	sprężony N_2
94.	PN-59/C-84914	ciekły synt. NH_3
95.	PN-/H-18019	Co
96.	PN-62/H-82120	Cu
97.	PN-56/H-82160	Al (zmiana Biul. 10/57, poz. 43)
98.	PN-63/H-82161	Mg
99.	PN-63/H-82180	Ni (poprawka Biul. 2/64, poz. 14)
100.	PN-55/H-82200	Zn (zmiana Biul. 2/57, poz. 7)
101.	PN-60/H-82201	Pb
102.	PN-62/H-82202	Cd (zmiana Biul. PKN nr 9/63, poz. 101)
103.	PN-60/H-82204	Sn (zmiana Biul. PKN nr 12/63, poz. 148)
104.	PN-62/H-82205	Ag

b) Normy, na które się tylko powoływano:

1.	PN-/C-04511	oznaczanie małych ilości As
2.	PN-/C-06500	roztwory wzorcowe
3.	PN-/C-06501	roztwory pomocnicze
4.	PN-54/H-04211 do H-04220	analiza chem. Co
5.	PN-53/H-04720	analiza chem. Cu
6.	PN-60/H-04760	„ „ Al (poprawka Biul. PKN nr 8—9/61, poz. 67)
7.	PN-57/H-04761	„ „ Mg
8.	PN-53/H-04790	„ „ Sn
9.	PN-53/H-04800	„ „ Zn
10.	PN-63/H-04803	„ „ Cd
11.	PN-54/H-04815 do H-04831	analiza chem. Ni
12.	PN-56/H-04865 do H-04876	analiza chem. Pb
13.	PN-/M-69210	butle do gazów (Biul. PKN nr 6/57, poz. 23)

Dane wg stanu w dniu 2 marca 1964 r.

Normy RN, ZN i inne, wykorzystane do tablic wymagań technicznych

a) Normy resortowe

	RN-53/MPCh/-028	H_2O_2
	RN-57/MPCh/-50	szkło wodne
	RN-59/MPCh/-69	tlen medyczny
	RN-59/MPCh/-143	N_2O
	RN-53/MPCh/-235	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$
	RN-54/MPCh/-331	HF
	RN-57/MPCh/-1260	Hg_2Cl_2
	RN-57/MPCh/-1279	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
	RN-58/MPCh/-1300	MgO
10.	RN-58/MPCh/-1301	$(NH_4)_2S_2O_8$
	RN-58/MPCh/-1331	$KF \cdot 2H_2O$
	RN-59/MPCh/-1430	techn. Na
	RN-59/MPCh/-1441	$(NH_4)_2HPO_4$
	RN-59/MPCh/-1464	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
	RN-59/MPCh/-1476	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$
	RN-59/MPCh/-1526	$(NH_4)_2SO_4$
	RN-60/MPCh/-1656	żółty HgO
	RN-60/MPCh/-1693	$(NH_4)_2CrO_4$
	RN-60/MPCh/-1694	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
20.	RN-60/MPCh/-1696	H_2O_2 (cz.d.a.)
	RN-60/MPCh/-1887	$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0{,}5H_2O$
	RN-61/MPCh/-1919	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
	RN-61/MPCh/-1921	$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$
	RN-61/MPCh/-1922	$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$
	RN-61/MPCh/-1993	zasadowy azotan bizmutawy
	RN-61/MPCh/-1994	$Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O$
	RN-61/MPCh/-1996	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$
	RN-projekt	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
	RN-projekt	$PbCO_3$
30.	RN-projekt	K_2SO_3
31.	RN-projekt	zasadowy węglan magnezowy

b) Normy zakładowe

ZN-54/MPCh/BP-2	$HgSO_4$
ZN-53/MPCh/BP-11	NH_4Br

	ZN-53/MPCh/BP-15	$PbCl_2$
	ZN-53/MPCh/BP-18	$BaCrO_4$
	ZN-53/MPCh/BP-20	$K_2C_4H_4O_6 \cdot 0{,}5H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-21	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-22	CuO
	ZN-53/MPCh/BP-24	czarny HgS
	ZN-53/MPCh/BP-26	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
10.	ZN-53/MPCh/BP-33	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-46	$NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-52	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-66	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-67	$KNaCO_3$
	ZN-53/MPCh/BP-75	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-76	$(NH_4)HC_2O_4 \cdot 0{,}5H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-77	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-78	$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$
	ZN-53/MPCh/BP-89	HgJ_2
20.	ZN-53/MPCh/BP-91	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
	ZN-60/MPCh/Sch-126	dymiący HNO_3
	ZN-54/MPCh/BP-129	$AgCl$
	ZN-54/MPCh/BP-130	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
	ZN-54/MPCh/BP-185	kwas metakrzemowy
	ZN-54/MPCh/BP-188	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-54/MPCh/05-204	$CuSO_4$
	ZN-54/MPCh/05-210	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
	ZN-54/MPCh/BP-211	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$
	ZN-54/MPCh/BP-212	$NaBrO_3$
30.	ZN-54/MPCh/BP-215	mieszanina Eszki
	ZN-54/MPCh/BP-223	Sb_2O_3
	ZN-54/MPCh/BP-227	HF
	ZN-54/MPCh/BP-228	$BaCO_3$
	ZN-54/MPCh/05-274	$Na_2S \cdot 9H_2O$
	ZN-54/MPCh/05-278	$HCOONH_4$
	ZN-54/MPCh/05-281	$KBrO_3$
	ZN-55/MPCh/05-284	zasadowy octan ołowiawy
	ZN-58/MPCh/01-285	NaF
	ZN-54/MPCh/05-289	$Hg(CN)_2$
40.	ZN-54/MPCh/05-290	$Hg(CN)_2 \cdot HgO$
	ZN-55/MPCh/05-307	$Na_2S_2O_5$
	ZN-55/MPCh/05-319	$PbCO_3$
	ZN-53/MPCh/05-320	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-324	$KHSO_4$
	ZN-55/MPCh/05-327	$KClO_3$
	ZN-55/MPCh/05-337	$NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-338	$Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-345	$NaNO_2$
	ZN-55/MPCh/05-347	Bi_2O_3
50.	ZN-55/MPCh/05-348	$NaHCO_3$
	ZN-55/MPCh/05-349	$Co(OH)_2 \cdot xH_2O$
	ZN-55/MPCh/05-367	siarka krystaliczna
	ZN-55/MPCh/05-368	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-369	$Hg(CH_3COO)_2$
	ZN-55/MPCh/05-371	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-374	HJ
	ZN-55/MPCh/05-380	$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-382	$PbSO_4$

	ZN-55/MPCh/05-383	$SbCl_3$
60.	ZN-55/MPCh/05-387	$HgBr_2$
	ZN-55/MPCh/05-393	$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-398	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-401	K_2SO_4
	ZN-58/MPCh/01-404	KHF_2
	ZN-55/MPCh/05-420	$K_2S_2O_5$
	ZN-55/MPCh/05-421	$SrCO_3$
	ZN-55/MPCh/05-422	żel aktywny
	ZN-55/MPCh/05-424	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-55/MPCh/05-435	CrO_3
70.	ZN-55/MPCh/05-441	S_2Cl_2
	ZN-55/MPCh/05-442	$CdBr_2 \cdot 4H_2O$
	ZN-62/MPCh/OE-5117	KOH
	ZN-56/MPCh/F-547	$Ba(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
	ZN-56/MPCh/F-552	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-58/MPCh/01-574	Ag elektrolityczne
	ZN-56/MPCh/F-575	Na_2SO_3
	ZN-56/MPCh/F-580	$HCOONa \cdot 2H_2O$
	ZN-56/MPCh/F-583	$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$
	ZN-56/MPCh/F-587	$(NH_4)_2SnCl_6$
80.	ZN-56/MPCh/F-590	$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$
	ZN-56/MPCh/F-594	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
	ZN-56/MPCh/F-610 (unieważniona w 1957 r.)	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
	ZN-57/MPCh/F-641	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$
	ZN-56/MPCh/F-646	azbest sodowany
	ZN-56/MPCh/F-650	$MgSO_4$
	ZN-57/MPCh/F-651	$(NH_4)H_2PO_4$
	ZN-57/MPCh/F-671	$(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot 3H_2O$
	ZN-57/MPCh/F-672	$NH_4F \cdot HF$
	ZN-57/MPCh/F-678	NH_4F
90.	ZN-56/MPCh/F-690	zasadowy węglan cynkowy
	ZN-57/MPCh/F-715	NH_4VO_3
	ZN-57/MPCh/F-728	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$
	ZN-58/MPCh/F-730	Cu
	ZN-58/MPCh/01-801	$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$
	ZN-58/MPCh/01-804	CH_3COONa
	ZN-58/MPCh/01-809	NH_4HSO_4
	ZN-58/MPCh/01-813	$CaCl_2$
	ZN-58/MPCh/01-814	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
	ZN-58/MPCh/01-815	ZnS
100.	ZN-58/MPCh/01-820	CH_3COOAg
	ZN-58/MPCh/01-822	$2NH_4Cl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$
	ZN-58/MPCh/N-824	$SbCl_5$
	ZN-58/MPCh/N-825	Ag_2CO_3
	ZN-58/MPCh/N-826	Ni_2O_3
	ZN-58/MPCh/N-827	K_2CO_3
	ZN-58/MPCh/N-828	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$
	ZN-58/MPCh/N-832	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
	ZN-58/MPCh/N-833	$K_2S_2O_8$
	ZN-58/MPCh/N-834	SnO
110.	ZN-58/MPCh/N-835	$SnCl_4$
	ZN-58/MPCh/N-836	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$
	ZN-59/MPCh/N-838	Pb bez srebra
	ZN-59/MPCh/N-839	Bi

	ZN-59/MPCh/N-840	$CdCO_3$
	ZN-59/MPCh/N-841	$SbBr_3$
	ZN-59/MPCh/N-843	NH_4JO_3
	ZN-59/MPCh/N-845	zasadowy azotan bizmutawy
	ZN-59/MPCh/N-846	Na_2HPO_4
	ZN-59/MPCh/N-847	NH_4J
120.	ZN-59/MPCh/N-848	B_2O_3
	ZN-59/MPCh/N-849	JBr
	ZN-59/MPCh/N-850	JCl
	ZN-59/MPCh/N-851	CCl_4
	ZN-59/MPCh/N-854	ZnF_2
	ZN-59/MPCh/N-855	MnO_2
	ZN-59/MPCh/N-856	$BaS \cdot 6H_2O$
	ZN-59/MPCh/N-857	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
	ZN-59/MPCh/N-859	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
	ZN-59/MPCh/N-864	Na_2SeO_3
130.	ZN-59/MPCh/N-867	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
	ZN-59/MPCh/N-869	BaF_2
	ZN-59/MPCh/N-870	$BaSiF_6$
	ZN-59/MPCh/N-871	Ag
	ZN-59/MPCh/N-872	NaBr
	ZN-59/MPCh/N-876	Cd
	ZN-59/MPCh/N-877	Ag_2SO_4
	ZN-59/MPCh/N-878	SnO_2
	ZN-59/MPCh/N-879	H_2SeO_3
	ZN-59/MPCh/N-883	AgJ
140.	ZN-59/MPCh/N-884	AgBr
	ZN-59/MPCh/N-885	$(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$
	ZN-59/MPCh/N-886	AgCN
	ZN-59/MPCh/N-888	NaJ
	ZN-59/MPCh/N-889	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
	ZN-60/MPCh/N-894	$CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$
	ZN-60/MPCh/N-895	CuO drut
	ZN-60/MPCh/N-896	$FeSO_4 \cdot H_2O$
	ZN-60/MPCh/N-897	CaF_2
	ZN-60/MPCh/N-900	JCl_3
150.	ZN-60/MPCh/N-901	$AgNO_2$
	ZN-60/MPCh/N-904	Se
	ZN-60/MPCh/N-905	$PbCrO_4$
	ZN-60/MPCh/N-906	$SnCl_2$
	ZN-60/MPCh/N-907	Cu_2O
	ZN-60/MPCh/N-908	BaC_2O_4
	ZN-60/MPCh/N-917	Ag_2O
	ZN-60/MPCh/N-918	$KHCO_3$
	ZN-60/MPCh/N-919	NH_4HCO_3
	ZN-60/MPCh/N-921	CuJ
160.	ZN-60/MPCh/N-922	PbJ_2
	ZN-60/MPCh/N-923	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$
	ZN-61/MPCh/N-927	$K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$
	ZN-61/MPCh/N-933	5% roztwór K_2S
	ZN-61/MPCh/N-938	K_2S
	ZN-61/MPCh/N-942	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
	ZN-61/MPCh/N-944	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$
	ZN-61/MPCh/N-945	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-61/MPCh/N-946	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-61/MPCh/N-947	$Cr(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O$

170.	ZN-61/MPCh/N-951	$P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$
	ZN-61/MPCh/N-954	$AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$
	ZN-61/MPCh/N-955	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
	ZN-62/MPCh/N-963	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
	ZN-62/MPCh/N-964	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
	ZN-62/MPCh/N-965	HJO_3
	ZN-62/MPCh/N-966	J_2O_5
	ZN-62/MPCh/N-971	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$
	ZN-62/MPCh/N-975	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$
	ZN-63/MPCh/N-978	$NaHSO_4 \cdot H_2O$
180.	ZN-63/MPCh/N-981	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
	ZN-63/MPCh/N-986	CdO
	ZN-63/MPCh/N-987	Fe zredukowane wodorem
	ZN-63/MPCh/N-988	roztwór $FeCl_3$
	ZN-63/MPCh/N-999	$PdCl_2$
	ZN-63/MPCh/N-1004	$Fe_2(SO_4)_3$
	ZN-61/MlPCh/-projekt	As
	ZN-61/MPCh/-projekt	As_2O_5
	ZN-61/MPCh/-projekt	$AsCl_3$
	ZN-/ZKSch-MPCh/projekt	H_3AsO_4
190.	ZN-61/MPCh/-projekt	As_2O_3
	ZN-55/MPCh/-projekt	PCl_3
	ZN-60/MPCh/-projekt	dymiący H_2SO_4
	ZN-61/MPCh/Sch-projekt	NaOH

c) Inne normy

	TWT/FOCh/Odcz/42/56	$Hg(CN)_2 \cdot HgO$
	TWT/FOCh/Odcz/48/56	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (unieważniona w 1962 r.)
	TWT/FOCh/Odcz/60/56	zasadowy węglan niklawy
	TWT/FOCh/Odcz/3/57	$MgBr_2 \cdot 6H_2O$
	TWT/FOCh/Odcz/90/57	$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$
	TWT/FOCh/Odcz/59/58	$ZnCl_2$ (unieważniona w 1962 r.)
	TWT/FOCh/Odcz/66/58	Hg_2J_2
	TWT/FOCh/Odcz/70/58	$NaHSO_4$
	TWT/FOCh/Odcz/75/58	ZnJ_2
10.	TWT/FOCh/Odcz/77/58	V_2O_5
	TWT/FOCh/Odcz/83/58	$PdCl_2$
	TWT/FOCh/Odcz/87/58	BaO_2
	TWT/FOCh/Odcz/92/58	Pb bez arsenu
	TWT/FOCh/Odcz/98/58	$(NH_4)_2S_x$ roztwór
	TWT/FOCh/Odcz/8/59	H_2PtCl_6 roztwór
	TWT/FOCh/Odcz/22/59	zasadowy octan ołowiawy
	TWT/FOCh/Odcz/27/59	$Co(OH)_2 \cdot xH_2O$ (unieważniona w 1962 r.)
	TWT/FOCh/Odcz/38/59	Co_3O_4
	TWT/FOCh/Odcz/44/59	$Na_3Co(NO_2)_6 \cdot 0{,}5H_2O$
20.	TWT/FOCh/Odcz/62/59	Al_2O_3 do chromatografii
	TWT/FOCh/Odcz/67/59	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (unieważniona w 1962 r.)
	TWT/FOCh/Odcz/5/60	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
	TWT/FOCh/Odcz/14/60	zasadowy węglan magnezowy
	TWT/POCh/Wyr/58/60	CrO_3
	TWT/POCh/Wyr/5/61	PbO_2
	TWT/POCh/Wyr/22/61	Mg do reakcji Grignarda
	TWT/POCh/Wyr/23/61	CdS
	TWT/POCh/Wyr/1/62	Al do reakcji Grignarda

	TWT/POCh/Wyr/2/62	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
30.	TWT/POCh/Wyr/19/62	$Al(OH)_3$
	TWT/POCh/Wyr/42/62	$(NH_4)_2WO_4 \cdot nH_2O$
	TWT/POCh/Wyr/46/62	$CuSO_4$
	TWT/POCh/Wyr/50/62	$CoCO_3 \cdot 6H_2O$
	TWT/POCh/Wyr/55/62	SiO_2
	TWT/POCh/Wyr/56/62	kwas metakrzemowy
	TWT/POCh/Wyr/3/63	$NaBr \cdot 2H_2O$
	TWT/POCh/Wyr/5/63	$ZnBr_2$
	TWT/POCh/Wyr/28/63	$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
	TWT/POCh/Wyr/32/63	$SnSO_4$
40.	TWT/POCh/Tow/2/60	ZnO
	TWT/POCh/Tow/21/60	$Ca(CH_3COO)_2$
	TWT/POCh/Tow/2/62	$FeCl_2$
	TWT/POCh/Tow/5/62	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$
	TWT/POCh/Tow/9/62	czerwony fosfor
	TWT/POCh/Tow/10/62	$POCl_3$
	TWT/POCh/Tow/11/62	PCl_3
	WWT/POCh/Tow/2/62	$K_2S_2O_8$
	WWT/POCh/Tow/4/63	siarka strącona
	WWT/POCh/Tow/5/63	siarka sublimowana
50.	WWT/POCh/Tow/23/63	$AlCl_3$
	WWT/POCh/Tow/24/63	HSO_3Cl
	WWT/POCh/Tow/37/63	NH_4ClO_4
	WWT/POCh/Tow/48/63	As_2S_3
	WWT/POCh/Tow/50/63	AsJ_3
	WWT/POCh/Tow/59/63	$Al(OH)_3$
	WWT (1958)	czarny HgS
	WWT (1959)	Hg_2Br_2
	WWT (1960)	KSCN
	WWT (1960)	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$
60.	WWT (1960)	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$
	WWT (1961)	$NH_4SO_3NH_2$
	WWT (1961)	$NH_4HCO_3 \cdot NH_4COONH_2$
	WWT (1961)	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	WWT (1961)	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
	WWT (1961)	CeO_2
	WWT (1961)	$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$
	WWT (1961)	$ZrCl_4$
	WWT (1961)	ZrO_2
	WWT (1961)	PCl_5
70.	WWT (1961)	P_2O_5
	WWT (1961)	$LiNO_3$
	WWT (1961)	LiCl
	WWT (1961)	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
	WWT (1961)	Li_2CO_3
	WWT (1961)	dymiący H_2SO_4
	WWT (1961)	KCN
	WWT (1961)	NaCN
	WWT (1961)	Na_2O_2
	WWT (1961)	$Sr(ON_3)_2 \cdot 4H_2O$
80.	WWT (1961)	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$
	WWT (1961)	$SrSO_4$
	WWT (1961)	$SrCO_3$
	WWT (1961)	HSO_3NH_2

	WWT (1961)	TiO_2
	WWT (1961)	CaO
	WWT (1961)	$Ca(OH)_2$
	WWT (1961)	$FeCl_3$
	WWT (1962)	NH_4SCN
	WWT (1962)	$(NH_4)_2S_2O_3$
90.	WWT (1962)	$(NH_4)_2U_2O_7$
	WWT (1962)	$BiCl_3$
	WWT (1962)	Bi_2O_3
	WWT (1962)	octan uranylowo-cynkowy
	WWT (1962)	H_3PO_4
	WWT (1962)	PBr_3
	WWT (1962)	N_2H_4
	WWT (1962)	$N_2H_4 \cdot 2HCl$
	WWT (1962)	$N_2H_4 \cdot H_2O$
	WWT (1962)	octan uranylowo-kobaltawy
100.	WWT (1962)	$SiCl_4$
	WWT (1962)	octan uranylowo-magnezowy
	WWT (1962)	$Mg(ClO_4)_2$
	WWT (1962)	MoO_3
	WWT (1962)	$HClO_4$
	WWT (1962)	Pb_3O_4
	WWT (1962)	KH_2PO_4
	WWT (1962)	K_2HPO_4
	WWT (1962)	$KClO_4$
	WWT (1962)	SeO_2
110.	WWT (1962)	$NaNH_2$
	WWT (1962)	Na_2SiF_6
	WWT (1962)	$NaClO_4 \cdot H_2O$
	WWT (1962)	$NaJO_4$
	WWT (1962)	Na
	WWT (1962)	SO_2Cl_2
	WWT (1962)	$Ti_2(SO_4)_3$
	WWT (1962)	U_3O_8
	WWT (1962)	UO_3
	WWT (1962)	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
120.	WWT (1962)	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
	WWT (1962)	$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$
	WWT/9/63	$CdBr_2 \cdot 4H_2O$
	WWT/11/63	Fe_2O_3
	WWT/12/63	$Fe(OH)_3$
	WWT/37/63	$Cu(OH)_2$

U w a g a: dane wg stanu w dniu 1. VIII. 1963 r.

Skorowidz[1)]

A

Ałun chromowo-potasowy 220
glinowo-amonowy 8
glinowo-potasowy 311
żelazowo-amonowy 19
amalgamat baru 136
cynku 220, 247
cyny 235, 267
ołowiu 525
sodu 782
amoniak 1
amonowo-cerowy azotan 5
cynkowy chlorek 6
— siarczan 7
cynowy chlorek 34
glinowy siarczan 8
kadmowy chlorek 359
magnezowy chlorek 9
miedziowy chlorek 11
niklawy siarczan 12
platynowy chlorek 35
sodowy fosforan 15
— wodorofosforan 15
żelazawy siarczan 17
żelazowy siarczan 19
amonowy amidosulfonian 21
amidowęglan 52
aminosulfonian 21
azotan 23
azotyn 25
azydek 27
bromek 27
chloran 30
chlorek 31
amonowy chlorocynian 34
chloropalladan 530
chloroplatynian 35
chromian 35
czterorodanodwuamochromian (III) 37
czterotiocyjanianodwuamminochromian (III) 37
cztero-trójmolibdenianofosforan 55
dwuchromian 39
dwunastomolibdenianofosforan 55
dwuuranian 80
dwuwodorofosforan 44
fluorek 41
— kwaśny 43
fosforan jednozasadowy 44
— dwuzasadowy 46
— trójzasadowy 47
jodan 48
jodek 49
karbaminian 52
metawanadan 80
metawolframian 93
molibdenian 53
molibdenianofosforan 55
mrówczan 56
nadchloran 57
nadsiarczan 59
nadsiarczek 87
nadtlenodwusiarczan 59
octan 62
paramolibdenian 53
parawolframian 92
podfosforyn 65
reineckan 37

[1)] Kwasów należy szukać pod „kwas"

amonowy rodanek 66
siarczan 68
— kwaśny 70
siarczek 71
siarczyn 73
— kwaśny 74
siedmiomolibdenian 53
sulfaminian 21
szczawian 75
— kwaśny 76
sześciochlorocynian (IV) 34
sześciochloropalladan (IV) 530
sześciochloroplatynian (IV) 36
tiocyjanian 66
tiokarbaminian 77
tiosiarczan 79
uranian 80
wanadan 80
węglan 82
— kwaśny 85
wielosiarczek 87
winian 88
— kwaśny 90
wodorofluorek 43
wodorofosforan 46
wodorosiarczan 70
wodorosiarczyn 74
wodoroszczawian 76
wodorowęglan 85
wodorowinian 90
wolframian 91
anhydryt 875
antymon 93
antymonawy bezwodnik 105
bromek 100
chlorek 101
jodek 103
siarczek 104
tlenek 105
antymonowy bezwodnik 97
chlorek 95
siarczek 96
tlenek 97
antymonu pięcio-chlorek 95
— siarczek 96
— tlenek 97
tlenochlorek 98
trójbromek 100
trójchlorek 101
trójjodek 103
trójsiarczek 104
trójtlenek 105
antymonylo-potasowy winian 106
antymonylu chlorek 98
arsen 107
arsenawy bezwodnik 117
arsenawy bromek 113
chlorek 114
jodek 115
siarczek 116
tlenek 117
arseniak 108
arsenowodór 108
arsenowy bezwodnik 111
siarczek 110
tlenek 111
arsenu pięcio-siarczek 111
— tlenek 111
trój-bromek 113
— chlorek 114
— jodek 115
— siarczek 116
— tlenek 117
arszenik 117
azbest do tygli Goocha 119
palladowany 120
platynowany 121
sodowany 121
azot 121
azotawy bezwodnik 133
azotowy bezwodnik 129
azotu dwutlenek 127
pięciotlenek 129
podtlenek 130
tlenek 132
tlenochlorek 500
trójtlenek 133

B

Bar 135
barowy azotan 136
azydek 138
bromek 139, 182
bromian 139, 188
chloran 140
chlorek 141
chromian 143
fluorek 144
fluorokrzemian 145
jodan 345
nadtlenek 146
octan 148
podfosforan 545
podfosforyn 543
siarczan 150
siarczek 152
— kwaśny 153
szczawian 154
sześciofluorokrzemian 154
tlenek 154
węglan 156

barowy wodorosiarczek 153
wodorotlenek 158
baru amalgamat 136
baryta żrąca 158
Bertholleta sól 561
beryl 159
berylowy chlorek 161
siarczan 162
Bettendorfa odczynnik 238, 842
bezwodnik antymonawy 105
antymonowy 97
arsenawy 117
arsenowy 111
azotawy 133
azotowy 129
borowy 179
chromowy 223
fosforawy 306
fosforowy 298
jodowy 348
molibdenowy 475
podchlorawy 540
siarkawy 672
siarkowy 673
tellurawy 831
tellurowy 832
uranowy 852
wanadowy 859
węglowy 894
wolframowy 914
biel cynkowa 259
ołowiana 517
bizmut 164
koloidalny 165
bizmutawy azotan 166
— zasadowy 168
bromek 169
chlorek 170
— zasadowy 174
tlenek 172
węglan zasadowy 173
bizmutu tlenochlorek 174
bizmutylu chlorek 174
węglan 173
boraks 701
borowy bezwodnik 179
boru trójbromek 178
— chlorek 177
— fluorek 178
— tlenek 179
braunsztyn 438
brom 181
bromowa woda 181, 184
bromowodór 184
bromu trójfluorek 189
n-butylowy azotyn 556

C

Cerawy siarczan 191
cerowo-amonowy azotan 5
cerowy siarczan 192
tlenek 194
ceru dwutlenek 194
cez 194
cezowy azotan 196
azydek 197
bromek 198
chlorek 199
chromian 201
dwuchromian 201
jodek 202
siarczan 203
węglan 204
chlor 205
chlorek bielący 884
chloropięcioamokobaltowy chlorek 374, 384
chlorowa woda 204, 207
chlorowodór 777
chloru dwutlenek 212
chrom 215, 843 (uwaga 1)
chromawy chlorek 216
octan 218
siarczan 220
chromowo-potasowy siarczan 220
chromowy azotan 222
bezwodnik 223
chlorek 225
octan 228
siarczan 229
tlenek 230
wodorotlenek 231
chromu trójtlenek 223
cyna 233
cynawy chlorek 236
siarczan 239
tlenek 240
cynk 241
amalgamowany 220, 247
cynkowo-amonowy chlorek 6
— siarczan 7
uranylowy octan 245
cynkowy amalgamat 247
arsenek 109
azotan 247
bromek 249
chlorek 250
fluorek 252
jodek 253
octan 254
siarczan 256
siarczek 258

cynkowy szczawian 260
tlenek 259
węglan zasadowy 262
cynku amalgamat 220, 247
arsenek 109
cynowo-amonowy chlorek 34
cynowy chlorek 263
siarczan 266
siarczek 267
tlenek 267
cyny amalgamat 235, 267
dwutlenek 267
tlenek 240
cyrkon (uwaga 1) 843
cyrkonowy azotan 268
siarczan 270
cyrkonu czterochlorek 271
dwutlenek 272
czteroamminomiedziowy siarczan 458
czteroamomiedziowy siarczan 458

D

Dewardy stop 805
dwuchlorodwuamopallad 530
dwusiarki dwuchlorek 671

E

Emetyk 106
Eszki mieszanina 275

F

Fluor 277
fluorowodór 281
fluoru tlenek 285
fosfonowy jodek 286
fosfor biały 287
czerwony 288
koloidalny 290
fosforawy bezwodnik 306
fosforowy bezwodnik 298
fosforu pięcio-bromek 295
— chlorek 296
— tlenek 298
tleno-bromek 300
— chlorek 301
trój-bromek 302
— chlorek 304
— jodek 305
— tlenek 306
fosforylu bromek 300
chlorek 301
fosgen 307

G

Gaz rozweselający 130
gips 875
glejta 514
glin 309
glinowo-amonowy ałun 8
— siarczan 8
potasowy ałun 311
— siarczan 311
glinowy azotan 312
bromek 314
chlorek 316
siarczan 319
tlenek 321
wodorotlenek 322

H

Hydrazonowy dwuchlorek 326
siarczan 327
hydrazyna 325
hydrazyny chlorowodorek 326
dwuchlorek 326
dwuchlorowodorek 326
hydrat 330
odzyskiwanie 329
siarczan 327
wodzian 330
hydroksyloaminy chlorowodorek 331
siarczan 334
hydroksyloamonowy chlorek 331
siarczan 334

I

Iryd 529

J

Jod 337
jodowodór 340
jodowy bezwodnik 348
jodu bromek 346
chlorek 347
jednobromek 346
jednochlorek 347
,odzyskiwanie 339
pięciofluorek 348
pięciotlenek 348
trójchlorek 350

K

Kadm 353
kadmowo-amonowy chlorek 359

kadmowy azotan 354
bromek 356
chlorek 357
jodek 360
octan 362
siarczan 363
siarczek 365
tlenek 366
węglan 367
kalomel 632
kamień piekielny 784
winny 618
karbonylu chlorek 307
kobalt 368
kobaltawo-kobaltowy tlenek 369
uranylowy octan 370
kobaltawy azotan 371
chlorek 373
octan 375
siarczan 377
tlenek 379
węglan 380
— zasadowy 380
wodorotlenek 382
kobaltowy tlenek 383
komorowe kryształy 500
krzem 384
krzemionka 393
krzemionkowy żel 386
krzemu cztero-chlorek 390
— fluorek 392
dwutlenek 393
kwas amidosulfonowy 816
aminosulfonowy 816
arsenowy 110
azotawy 123
azotowodorowy 27
azotowy 124
— dymiący 125, 127
borowy 175
bromowodorowy 184
bromowy 188
Caro 485
chloro-antymonowy 94, 95
— platynowy 207
— sulfonowy 209
chlorowy 210
chlorozłotowy 211
cyjanowodorowy 232
cztero-chlorozłotowy 211
— (trójmolibdeniano)-fosforowy 471
— (trójmolibdeniano)-krzemowy 473
dwufosforowy 531
dwunastomolibdeniano-fosforowy 471
— krzemowy 473
dwunastowolframiano-fosforowy 909
kwas dwunastowolframiano-krzemowy 912
dwusiarkowy 533
fluorokrzemowy 280
fluorowodorowy 281
fosforawy 290
fosforowy 292
jodowodorowy 340
jodowy 343
krzemowy 388
manganawy 439
metafosforowy 440
metakrzemowy 388
molibdeniano-fosforowy 471
— krzemowy 473
molibdenowy 477
nadchlorowy 479
nadjodowy 482
nadsiarkowy 484
nadtlenodwusiarkowy 484
nadtlenosiarkowy 485
nitrozylosiarkowy 500
ortofosforowy 292
paranadjodowy 482
pirofosforowy 531
pirosiarkowy 533
podazotawy 539
podchlorawy 541
podfosforawy 542
podfosforowy 544
pruski 232
selenawy 662
selenowy 664
siarkawy 670
siarkowy 676
— dymiący 533
solny 777
sulfaminowy 816
sześciochloro-antymonowy 94, 95
— platynowy 207
tellurowy 828
uranowy 858
wolframiano-fosforowy 909
— krzemowy 912
wolframowy 915
kwiat siarczany 669

L

Lapis 784
lit 395
litowy azotan 396
azotek 398
bromek 399
chlorek 400

litowy siarczan 402
węglan 404
wodorek 405
wodorotlenek 406
lustro srebrne 804

M

Maddrella sól 720
magnez 407
magnezja biała 426
palona 423
magnezowo-amonowy chlorek 9
uranylowy octan 409
magnezowy azotan 410
bromek 412
chlorek 413
fluorek 416
nadchloran 416
nadtlenek 418
octan 419
siarczan 421
tlenek 423
węglan 425
— zasadowy 426
mangan 428
manganawy azotan 429
chlorek 430
octan 432
siarczan 433
tlenek 435
węglan 436
— zasadowy 437
manganu dwutlenek 434, 438
— aktywny 439
— koloidalny 439
metylu krzemian 387
miedziawy bromek 442
chlorek 443
jodek 446
tlenek 447
miedziowo-amonowy chlorek 11
miedziowy azotan 448
bromek 450
chlorek 451
octan 453
siarczan 455
—, amoniakat 458
tlenek 459
węglan zasadowy 463
wodorotlenek 465
miedź 466
aktywna 469
koloidalna 469
mieszanina Eszki 275
minia 503
mleko siarkowe 669
wapienne 882
Mohra sól 17
molibdenowy bezwodnik 475
molibdenu trójtlenek 475
Monela metal (uwaga 2) 278

N

Nikiel 486
niklawo-amonowy siarczan 12
niklawy azotan 487
chlorek 490
octan 491
siarczan 493
tlenek 495
węglan zasadowy 496
wodorotlenek 498
niklowy tlenek 499
wodorotlenek 488
nitrozylu chlorek 500

O

Odczynnik Bettendorfa 238, 842
oleum 533
olowiawo-ołowiowy tlenek 503
ołowiawy azotan 505
chlorek 507
chromian 508
jodek 509
octan 510
— zasadowy 512
ołowian 503
podfosforan 545
siarczan 513
tlenek 514
węglan 516
— zasadowy 517
wodorotlenek 518
ołowiowy octan 519
tlenek 521
ołowiu amalgamat 525
dwutlenek 521
tlenek 514
ołów 523
koloidalny 525
ozon 526

P

Paala roztwór 469
pallad 529
koloidalny 530

palladawy chlorek 530
perhydrol 901
Pinka sól 34
platyna 529, 536
  koloidalna 537
  , odzyskiwanie 538
platynowa czerń 537
  gąbka 537
platynowy chlorek 538
podchlorawy bezwodnik 540
potas 545
potasowa saletra 551
potasowo-antymonylowy winian 106
  chromowy siarczan 220
  glinowy siarczan 311
  sodowy węglan 548
  — winian 549
potasowy azotan 551
  azotyn 554
  azydek 555
  bromek 556
  bromian 558
  chloran 561
  chlorek 562
  chromian 565
  cyjanek 566
  cyjanian 568
  czteroszczawian 570
  dwuchromian 572
  dwunitrozosiarczyn 130
  dwusiarczan 598
  dwusiarczyn 599
  dwuwodorofosforan 576
  fluorek 573
  — kwaśny 575
  fosforan dwuzasadowy 578
  — jednozasadowy 576
  jodan 580
  — kwaśny 582
  jodek 583
  metanadjodan 589
  nadchloran 587
  nadjodan 589
  nadmanganian 591
  nadsiarczan 592
  nadtlenodwusiarczan 592
  octan 594
  piroantymonian kwaśny 596
  pirosiarczan 598
  pirosiarczyn 599
  podfosforyn 600
  rodanek 601
  siarczan 604
  — kwaśny 605
  siarczek 607
  siarczyn 609
potasowy szczawian 610
  sześciocyjanożelazian (III) 623
  — (II) 625
  sześciohydrokso-antymonian 596
  — ołowian (IV) 504
  tiocyjanian 601
  węglan 611
  — kwaśny 614
  winian 616
  — kwaśny 618
  wodoro-fluorek 575
  — fosforan 578
  — jodan 582
  — siarczan 605
  — tlenek 620
  — węglan 614
  — winian 618
  żelazicyjanek 623
  żelazocyjanek 625
potaż 611
  żrący 620
pumeks 626

R

Regeneracja hydrazyny 329
  jodku potasowego 586
  jodu 339
  platyny 538
  roztworów $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 54
  — $Zn(UO_2)_2(CH_3COO)_6$ 246
  srebra 804
  złota 919
Reineckego sól 37
rod 529
rtęciawy azotan 629
  bromek 631
  chlorek 632
  jodek 633
  siarczan 634
rtęciowy amidochlorek 635
  azotan 635
  bromek 637
  chlorek 638
  cyjanek 641
  jodek 642
  octan 644
  oksycyjanek 645
  siarczan 646
  siarczek 648
  tlenek 649
rtęć 651
  koloidalna 652
rubid 654
rubidowy azotan 654

rubidowy azydek 655
chlorek 656
chromian 656
dwuchromian 657
węglan 657

S

Saletra chilijska 683
potasowa 551
salmiak 31
selen 659
koloidalny 660
selenowodór 664
selenu dwutlenek 666
siarczany kwiat 669
siarka 667
koloidalna 670
siarkawy bezwodnik 672
siarki chlorek 671
dwutlenek 672
trójtlenek 673
siarkowe mleko 669
siarkowodór 674
siarkowy bezwodnik 673
soda 763
żrąca 771
sodowo-amonowy fosforan 15
potasowy węglan 548
— winian 549
sodowy amidek 678
arsenian dwuzasadowy 680
— trójzasadowy 682
arsenin 682
azotan 683
azotyn 685
azotynokobaltan 687
bizmutan 689
bromek 690
bromian 692
chloran 694
chlorek 696
— koloidalny 698
cyjanek 699
czteroboran 701
dwuchromian 703
dwufosforan 738
dwunasto-molibdenianofosforan 722
— wolframianofosforan 776
dwusiarczan 740
dwusiarczyn 741
dwutionin 704
dwuwodorofosforan 712
fluorek 706
fluorokrzemian 708
sodowy fosforan dwuzasadowy 709
— jednozasadowy 712
— trójzasadowy 714
jodan 715
jodek 717
krzemian 719
metabizmutan 689
metafosforan 720
metakrzemian 719
metanadjodan 728
metawanadan 721
molibdenianofosforan 722
mrówczan 724
nadboran 726
nadchloran 727
nadjodan 483, 728
nadsiarczan 730
nadtlenek 731
nadtlenoboran 726
nadtlenodwusiarczan 730
nitroprusydek 732
nitrozylopięciocyjanożelazian (III) 732
octan 734
ortoarsenian 682
ortoarsenin 682
ortofosforan 714
ortowanadan 738
paranadjodan 483, 729
pirofosforan 738
pirosiarczan 740
pirosiarczyn 741
podchloryn 328, 743
podfosforan 544
podfosforyn 744
podsiarczyn 704
selenian 746
selenin 747
siarczan 749
— kwaśny 751
siarczek 753
siarczyn 755
— kwaśny (uwaga) 741
szczawian 758
sześcioazotynokobaltan 687
tioantymonian 760
tiosiarczan 761
węglan 763
— kwaśny 767
winian 768
— kwaśny 770
wodoro-arsenian 680
— fosforan 709
— siarczan 751
— siarczyn 741
— tlenek 771
— węglan 767

sodowy wodoro-winian 770
wolframian 774
wolframianofosforan 776
sodu amalgamat 782
stop z ołowiem 782
sód 780
sól Bertholleta 561
glauberska 749
gorzka 421
kuchenna 696
Maddrella 720
Mohra 17
Pinka 34
Reineckego 37
Schlippego 760
Seignette'a 549
szczawikowa 570
srebra azotan 784
azotyn 786
bromek 787
chloran 788
chlorek 789
chromian 790
cyjanek 790
dwuchromian 791
fluorek 792
jodan 793
jodek 794
mezonadjodan 484
octan 795
podazotyn 796
siarczan 797
tlenek 798
węglan 800
srebro 800
aktywne 803
koloidalne 804
,lustro 804
molekularne 803
,odzyskiwanie 804
stop Dewardy 805
sodu z ołowiem 782
Wooda 806
stront 807
strontowy azotan 807
chlorek 810
siarczan 812
węglan 813
wodorotlenek 815
sublimat 638
sulfurylu chlorek 817
sześcioamoniklawy chlorek 491
szkło wodne 719

T

Talawy azotan 821
chlorek 822
siarczan 823
wodorotlenek 824
talowy chlorek 825
tellur 826
koloidalny 827
tellurawy bezwodnik 831
tellurowodór 828
tellurowy bezwodnik 832
telluru dwutlenek 831
trójtlenek 832
tionylu chlorek 833
tlen 834
tlenu fluorek 285
tor (uwaga 1) 843
torowy azotan 838
siarczan 840
tlenek 841
toru dwutlenek 841
tytan 842
tytanawy siarczan 843
tytanu czterochlorek 845, 848
dwutlenek 846
trójchlorek 847
wodorek 908

U

Uran 843 (uwaga 1), 849
uranawo-uranowy tlenek 851
uranowy bezwodnik 852
tlenek 852
uranu trójtlenek 852
wodorek 907
uranylowo-cynkowy octan 246
kobaltawy octan 370
magnezowy octan 409
uranylowy azotan 853
octan 855
siarczan 856
wodorotlenek 858

W

Wanad (uwaga 1) 843
wanadowy bezwodnik 859
wanadu pięciotlenek 859
—— koloidalny 860
wanadylu siarczan 860
wapniowy azotan 862
chlorek 864

wapniowy dwuwodorofosforan 871
fluorek 867
fosforan dwuzasadowy 868
— jednozasadowy 871
octan 873
podchloryn 885
podfosforyn 745
siarczan 875
siarczek 876
tlenek 877
węglan 879
wodorek 881
wodorofosforan 868
wodorotlenek 882
wapno chlorowane 884
gaszone 882
palone 877
sodowane 885
wapń 886
węgiel 888
drzewny 888
zwierzęcy 888
węgla czterochlorek 890
dwusiarczek 893
dwutlenek 894
tlenek 896
węglowy bezwodnik 894
woda 897
bromowa 181, 184
chlorowa 204, 207
czysta pod względem pH 898
do oznaczania przewodnictwa elektrycznego 898
królewska 901
woda siarkowodorowa 674
wapienna 882
wodoru nadtlenek 901
wodór 905
wolfram 908
wolframowy bezwodnik 914
wolframu trójtlenek 915
Wooda stop 806

Z

Złoto 917
koloidalne 919
złotowy chlorek 920

Ż

Żelazawo-amonowy siarczan 17
żelazawy bromek 921
chlorek 922
siarczan 924
siarczek 927
szczawian 940
żelazo 928
żelazowo-amonowy siarczan 19
żelazowy azotan 931
bromek 933
chlorek 934
siarczan 936
tlenek 939
wodorotlenek 942